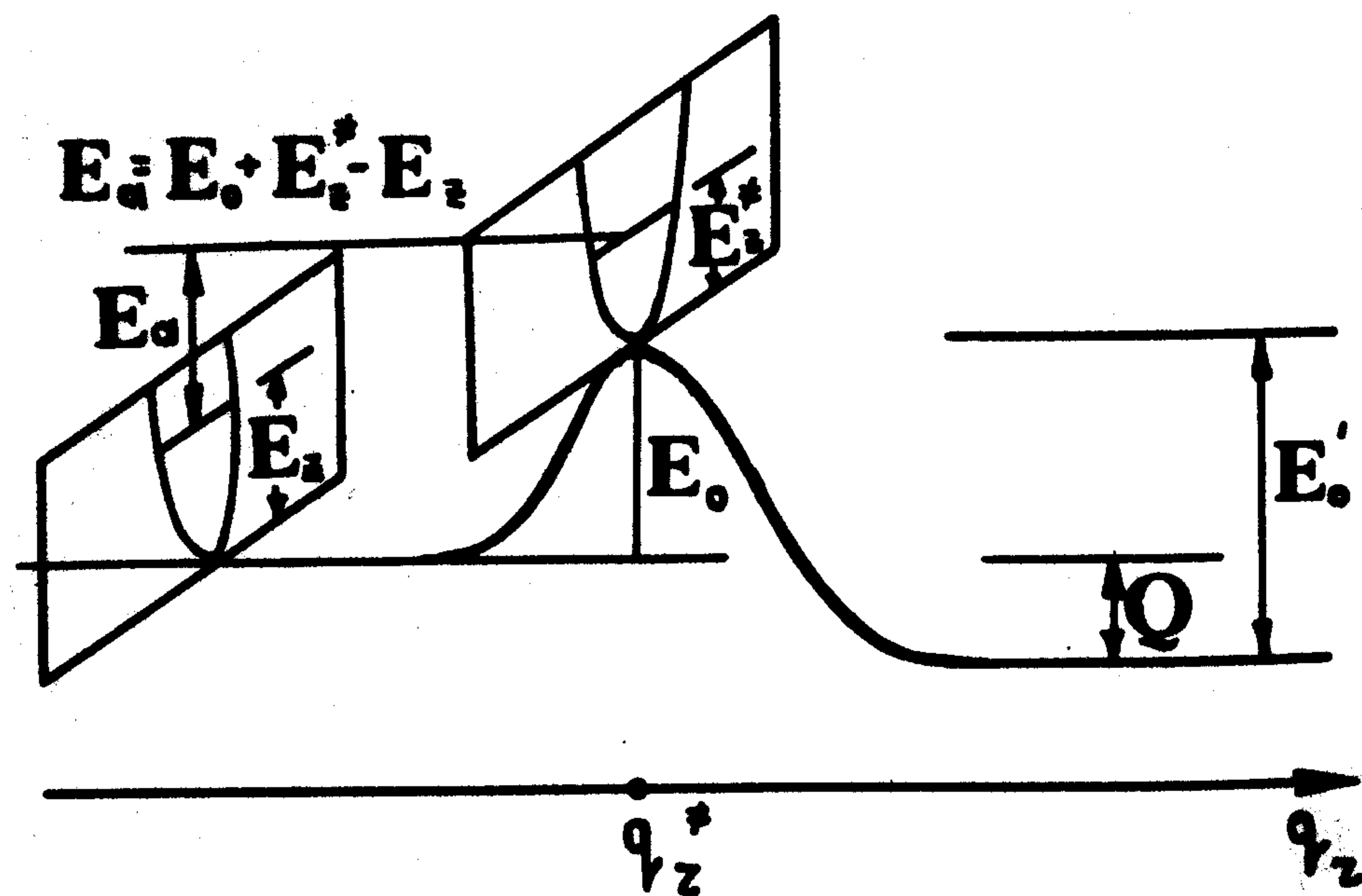


Л.Н.КРАСНОПЕРОВ

ИМИЧЕСКАЯ ИНЕТИКА



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РСФСР

НОВОСИБИРСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Л. Н. КРАСНОПЕРОВ

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие

НОВОСИБИРСК
1988

УДК 541.124
ББК Г542

Красноперов Л.Н. Химическая кинетика: Учеб. пособие/Новосиб. ун-т. Новосибирск, 1988. 92 с.

Учебное пособие написано по материалам лекций спецкурса "Химическая кинетика", читаемого в течение ряда лет студентам физического факультета НГУ, и является элементарным введением в химическую кинетику. В нем излагаются основные понятия, определения и законы химической кинетики, формальная кинетика простых реакций, метод квазистационарных концентраций и реакции в открытых системах. Рассматриваются простейшие теории элементарных химических реакций (теория столкновений, теория активированного комплекса, сохранение орбитальной симметрии).

Предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химии и физической химии, а также может быть полезным для научных работников в этих областях.

Рецензенты: канд. хим. наук А.В. Бакланов,
канд. физ.-мат. наук Б.В. Большаков

Печатается по решению редакционно-издательского совета НГУ для специальностей 01.04, 01.08.

© Новосибирский государственный университет, 1988

ВВЕДЕНИЕ

Любая система, предоставленная сама себе, стремится прийти в состояние равновесия. Свойства систем, находящихся в состоянии равновесия, описывает термодинамика.

Термодинамика также способна описать такие изменения состояний, которые представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний, что, строго говоря, возможно только при бесконечно медленном протекании процесса. Поэтому в термодинамике принципиально отсутствует зависимость каких-либо величин от времени. Теории, описывающие поведение во времени систем, выведенных из состояния равновесия, называются кинетическими теориями.

Объектом изучения в химической кинетике являются системы, не находящиеся в состоянии химического равновесия. Приход таких систем в равновесие связан с протеканием химических реакций. При этом временное поведение системы определяется как скоростями, так и набором тех химических реакций (т.е. механизмом), которые протекают в системе. Таким образом, химическая кинетика — это наука о скоростях и механизмах химических превращений.

Химическая кинетика является одним из разделов химической физики — науки, ставящей своей целью объяснение химических закономерностей на базе физических принципов. Поэтому развитие химической кинетики неразрывно связано с развитием физики.

Основы химической кинетики были заложены в конце прошлого века на базе достижений кинетической теории газов. Вант-Гофф сформулировал идею о том, что реакции в газах протекают при соударениях молекул. Это объяснило возрастание скорости химических реакций с давлением. Затем Аррениус предположил, что для протекания реакции между сталкивающимися молекулами последние должны обладать энергией, превосходящей некоторую критическую энергию активации, чтобы преодолеть потенциальный барьер при столкновении частиц. Эта гипотеза объяснила, почему скорость реакций, как правило, меньше

числа столкновений, а также температурную зависимость скорости химической реакции.

Последующие успехи химической кинетики были связаны с применением методов статистической физики (30-е гг.) в описании элементарных реакций (Эванс и Поляни) и с доказательством важной роли в химических процессах свободных атомов и радикалов (Хиншельвуд, Семенов). Наконец, современный период химической кинетики характеризуется проникновением в эту область методов квантовой химии, прямых физических методов исследования элементарных реакций (скрещенные молекулярные пучки, лазерные методы, воздействие внешних полей и т.д.), а также методов вычислительной математики для расчетов сложных кинетических систем.

Рассматриваемые в данном курсе вопросы можно разделить на три группы.

1. Ф о р м а л ь н а я к и н е т и к а . Рассматриваются закономерности эволюции химических систем во времени без конкретизации химических соединений, принимающих участие в той или иной стадии процесса. Информация о скоростях элементарных процессов считается заданной заранее. Задача сводится к некоторой системе дифференциальных уравнений (в общем случае в частных производных, если включаются процессы диффузии, и нелинейной). Результат решения этой системы, его исследование и составляют предмет формальной кинетики.

2. Т е о р и я э л е м е н т а р н ы х х и м и ч е с к и х р е а к ц и й . Рассматривается физическая картина протекания элементарного химического превращения. Цель теории — получение связи скорости химического процесса с физическими свойствами участвующих в нем частиц.

3. Т е о р и я с л о ж н ы х х и м и ч е с к и х р е а к ц и й . На основании формальной кинетики и теории элементарных химических реакций описываются закономерности поведения сложных химических систем.

В дополнение к этому также дается общее представление о протекании химических процессов под действием электромагнитных (фотохимия) и ионизирующих (радиационная химия) излучений.

Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Как уже говорилось, химическая кинетика — это наука о скоростях и механизмах химических превращений. Она, как и всякая другая наука, оперирует со своим набором понятий и определений.

Вещества, принимающие участие в химическом превращении, подразделяются на исходные, промежуточные и конечные вещества.

Исходными веществами, или реагентами, называются вещества, существующие до протекания реакции.

Промежуточные вещества образуются в ходе химического процесса и исчезают по его завершении.

Конечные вещества, или продукты реакции, — это те, которые остаются после завершения химического процесса.

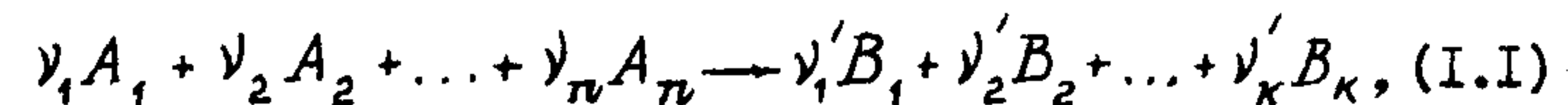
Так, в реакции окисления водорода исходными веществами являются молекулярный водород (H_2) и кислород (O_2); конечным веществом, или продуктом реакции, — вода (H_2O); промежуточными веществами — свободные атомы водорода (H), кислорода (O) и свободный радикал гидроксил (OH).

Данное определение исходных, промежуточных и конечных веществ условно. Оно основано на некотором идеализированном представлении о необратимой химической реакции (т.е. идущей до конца). В действительности все химические реакции обратимы. Конечным состоянием химической системы является состояние равновесия, в котором присутствуют (хотя бы в малых количествах) как исходные, так и промежуточные вещества. Например, при окислении водорода после завершения процесса останется малое равновесное количество H_2 и O_2 , а также будут присутствовать в равновесных (совершенно ничтожных при комнатной температуре) концентрациях атомы O , H и гидроксил OH .

I.1. Стехиометрическое уравнение реакции

Пусть в реакцию вступают ν_1 молекул типа A_1 , ν_2 молекул типа A_2 , ..., ν_n молекул типа A_n , и при этом продуктами реакции являются ν'_1 молекул B_1 , ν'_2 молекул типа

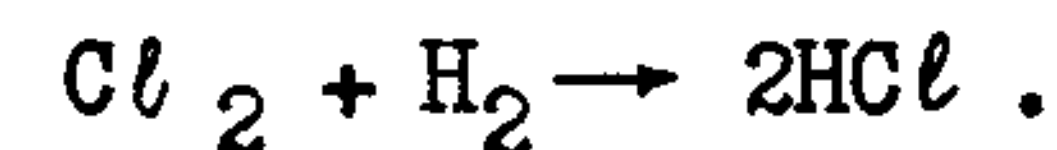
B_2, \dots, ν_K молекул типа B_K . Тогда этот химический процесс можно записать так:



где ν_i, ν'_i — числа; A_i, B_i — химические формулы реагентов и продуктов реакции.

Выражение (I.I) называется **стехиометрическим уравнением реакции**, а числа ν_i, ν'_i — **стехиометрическими коэффициентами**.

Например, стехиометрическое уравнение реакции хлорирования водорода записывается следующим образом:



Стехиометрические коэффициенты $\nu_{Cl_2} = 1, \nu_{H_2} = 1, \nu'_{HCl} = 2$.

Ясно, что стехиометрическое уравнение (I.I) и, следовательно, стехиометрические коэффициенты определены с точностью до общего произвольного множителя.

I.2. Простые (элементарные) и сложные химические процессы, механизм реакции

Реакция, описываемая стехиометрическим уравнением (I.I), называется **простой (или элементарной) химической реакцией**, если она протекает в одну стадию, т.е. при одновременном взаимодействии $\nu_1 + \dots + \nu_n = \nu$ молекул. В этом случае стехиометрическое уравнение реакции уже является однозначным. Его следует записывать так, как протекает химическая реакция. Например, элементарную химическую реакцию атома водорода с молекулой хлора правильно записывать как



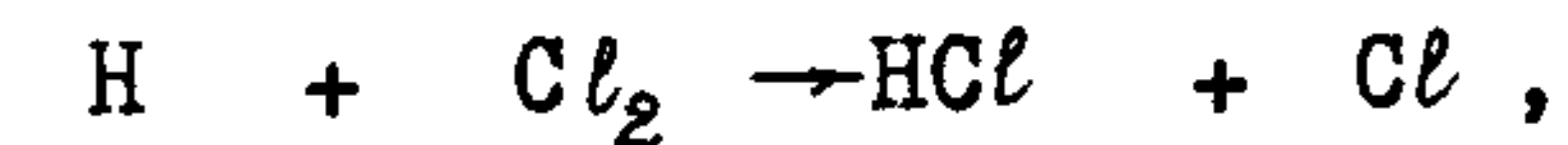
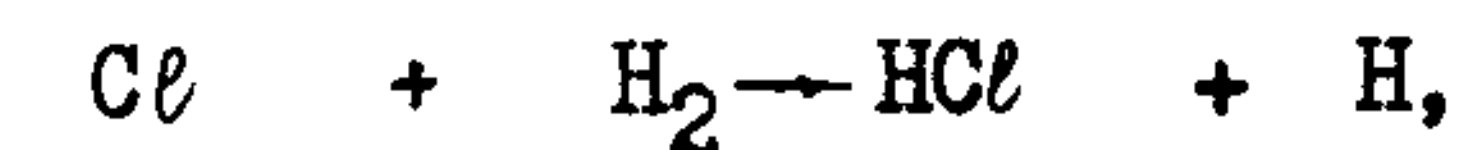
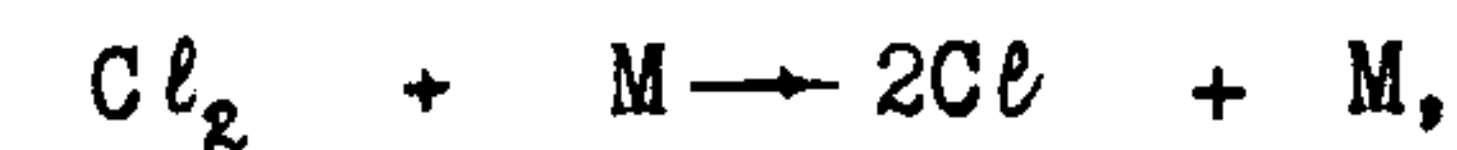
и неправильно, скажем, как



Реакции, протекающие в несколько стадий, называются **сложными**. Совокупность элементарных стадий сложной химической ре-

акции называется ее **механизмом**.

Например, механизм реакции (сложной) хлорирования водорода при больших давлениях следующий:



Стехиометрическое уравнение сложной химической реакции стараются записывать так, чтобы стехиометрические коэффициенты были по возможности целочисленными и небольшой величины.

I.3. Гомогенные и гетерогенные реакции

Химическая реакция называется **гомогенной**, если все ее стадии протекают в пределах одной фазы. Реакция называется **гетерогенной**, если хотя бы одна ее стадия протекает на поверхности раздела фаз. Гетерогенными реакциями являются многие каталитические процессы.

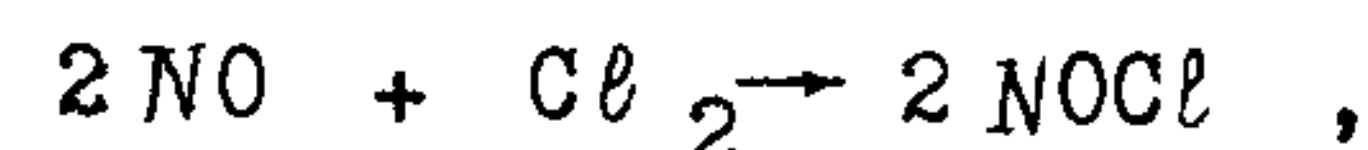
I.4. Замкнутые и открытые системы

Химические системы могут быть **замкнутыми** и **открытыми**. В замкнутых системах отсутствует материальный обмен с окружающей средой. Проведение реакции в замкнутой колбе — пример замкнутой химической системы. Системы называются **открытыми**, если возможен обмен материей с окружающей средой. В промышленности широко используются проточные реакторы, являющиеся типичным примером открытых систем. Живые системы — тоже открытые химические системы.

I.5. Скорость химической реакции

Понятие скорости химической реакции — одно из основных понятий химической кинетики. Скорость реакции характеризует скорость изменения концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции во времени. Однако нельзя определить

скорость реакции как производную по времени от концентрации некоторого вещества, так как в этом случае она зависела бы от того вещества, по которому она определяется. Действительно, для реакции взаимодействия окиси азота с хлором, описываемой стехиометрическим уравнением



концентрация окиси азота изменяется в два раза быстрее, чем концентрация хлора, поскольку на каждую израсходованную молекулу хлора расходуется две молекулы NO. Чтобы преодолеть эту трудность, следует принять во внимание следующее. Изменения числа молекул реагирующих веществ в реакции, описываемой общим стехиометрическим уравнением (I.1), пропорциональны соответствующим стехиометрическим коэффициентам

$$\Delta N_{A_1} : \Delta N_{A_2} : \dots : \Delta N_{A_n} = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_n.$$

Данное выражение можно переписать так:

$$\Delta N_{A_1} / \nu_1 = \Delta N_{A_2} / \nu_2 = \dots = \Delta N_{A_n} / \nu_n = -\Delta N_{B_1} / \nu'_1 = -\Delta N_{B_2} / \nu'_2 = \dots = \Delta N_{B_k} / \nu'_k.$$

Учитывая это, скорость химической реакции (I.1) можно определить следующим образом:

$$w = - \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dN_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{1}{V} \frac{dN_{B_j}}{dt}. \quad (\text{I.2})$$

При постоянном объеме $V = \text{const}$ это определение переходит в

$$w = - \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{d[B_j]}{dt}$$

($[A_i]$ обозначает концентрацию вещества A_i).

При таком определении скорости она не зависит от вещества, по которому определяется, но зависит от стехиометрических коэффициентов, т.е. от вида, в каком записано стехиометрическое уравнение реакции. Для элементарных реакций, когда стехиометрическое уравнение отражает процесс протекания реакции, скорость реакции можно определить несколько иначе: это число элементарных актов реакции, происходящих в единице объема в единицу времени. При таком определении количественная характеристика скорости совпадает с выражением (I.2).

Необходимо отметить, что для сложных химических реакций, описываемых стехиометрическим уравнением типа (I.1), может

быть введено понятие единой скорости процесса по формуле (I.2) только тогда, когда концентрации промежуточных веществ пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями реагентов и продуктов реакции. В противном случае понятие единой скорости введено быть не может и нужно рассматривать скорость реакции по конкретному веществу.

Например, рассмотрим реакцию превращения вещества A в вещество C, протекающую через промежуточное вещество B,



Зависимости концентрации веществ от времени (кинетические кривые) имеют вид, представленный на рис. I.

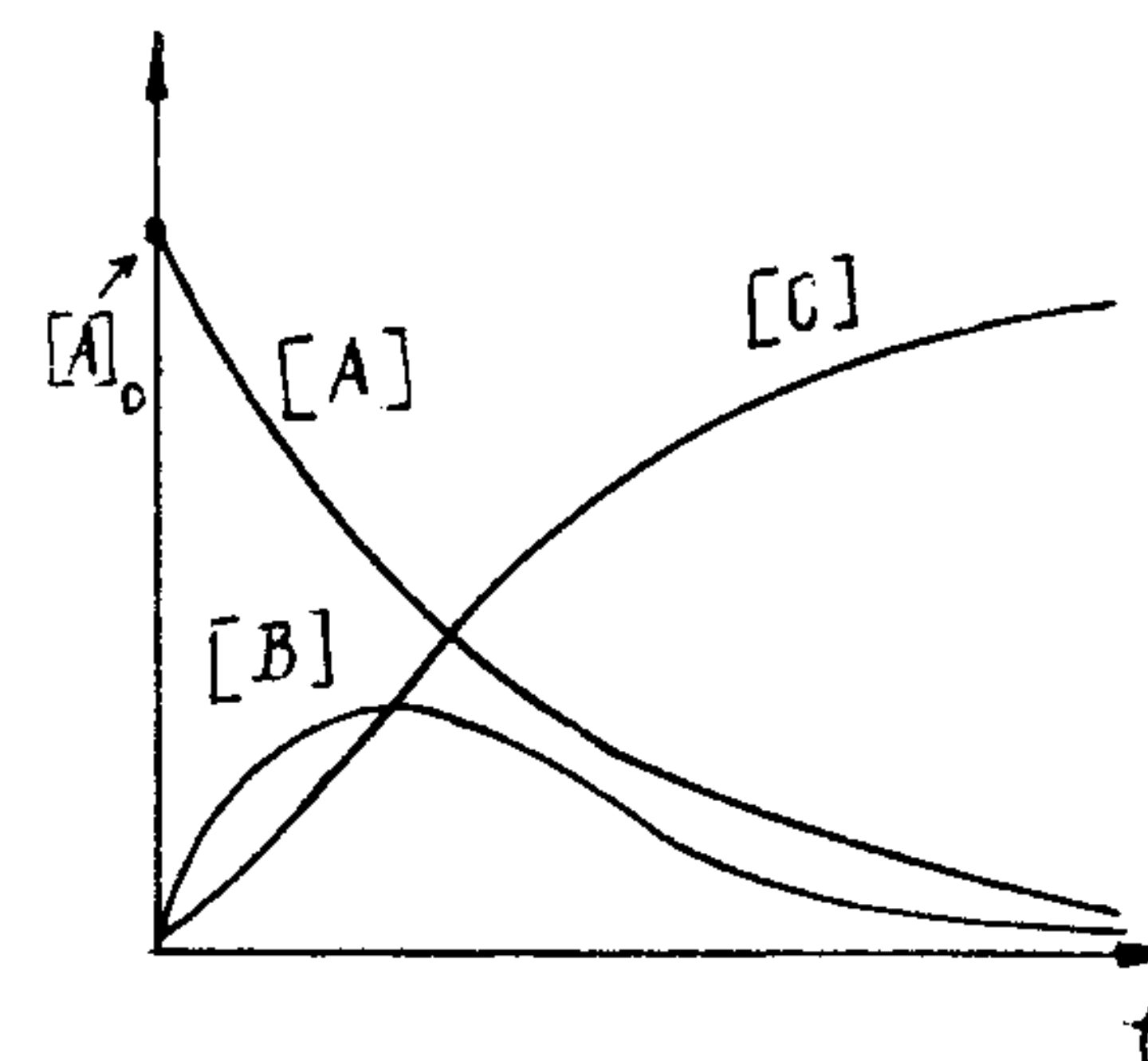


Рис. I

Определим скорости реакции по веществам A, B и C:

$$w_A = \frac{d[A]}{dt}, \quad w_B = \frac{d[B]}{dt}, \quad w_C = \frac{d[C]}{dt}.$$

Так как $[A] + [B] + [C] = \text{const}$, то $w_A + w_B + w_C = 0$,

т.е. все эти скорости будут взаимосвязаны, но ни одна из них не может быть выбрана как характеристика всего процесса. Только в случае $[B] \ll [A], [C]$, $-w_A \approx w_C$ процесс может быть охарактеризован единой скоростью.

I.6. Единицы измерения концентрации и скорости реакции

В химической кинетике используются следующие единицы измерения концентрации: моль/л, моль/см³, I/м³.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, для "измерения" концентрации иногда используются также единицы давления: I мм рт.ст. = I Торр — миллиметр ртутного столба; I атм = 760 Торр — физическая атмосфера; I Па = I Н / м² — паскаль (единица давления в системе СИ); I Торр = 133,3 Па. Для перевода одних единиц измерения концентраций в другие достато-

чно знать, что 1 моль содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц; $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ литров} = 10^6 \text{ см}^3$.

Перевод парциального давления в концентрацию осуществляется легко, если реагирующие газы близки к идеальным:

$$P_i = n_i kT, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Например, парциальное давление в 1 Па при температуре 20°C (293 К) соответствует концентрации

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1 \text{ Па}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}} = 2,47 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} = 2,47 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$$

Единицей измерения скорости реакции, согласно формуле (1.2), является единица измерения концентрации, поделенная на единицу измерения времени.

Например, скорость реакции может выражаться в следующих единицах: $1/\text{см}^3 \cdot \text{с}$; моль/л.с, атм/ч и т.д.

1.7. Закон действующих масс

При математическом описании химической реакции необходимо знать связь скорости реакции с концентрациями участвующих в ней реагентов. Для элементарной реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (1.1), такая связь дается законом действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1864):

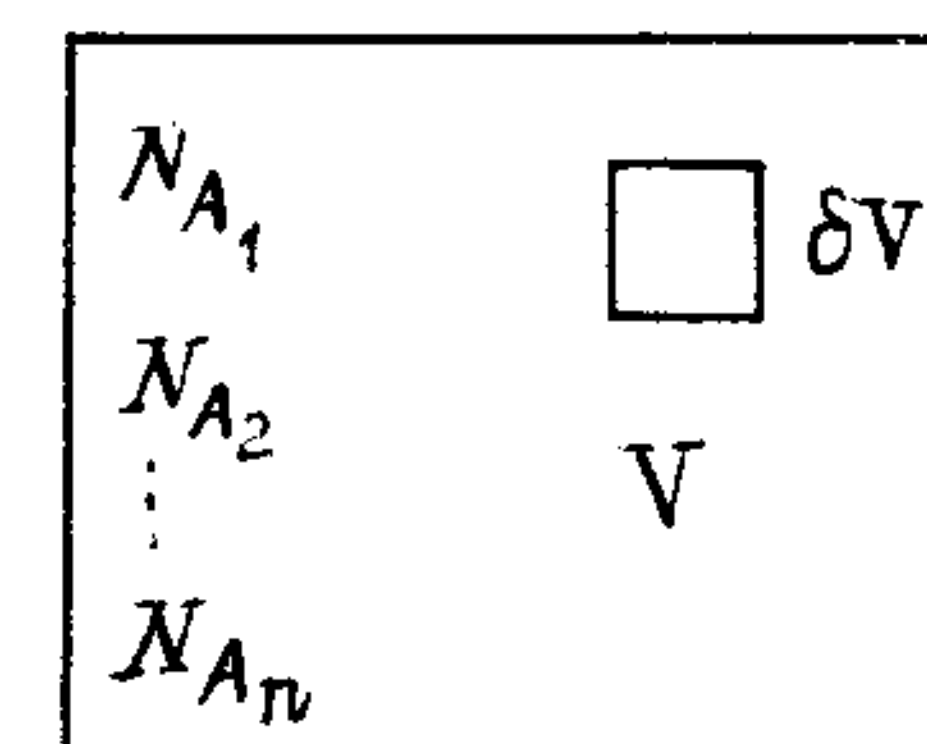
$$W = k [A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_n]^{\nu_n}, \quad (1.3)$$

где коэффициент пропорциональности k не зависит от концентраций реагентов, а зависит только от температуры, $k = k(T)$. Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости (или коэффициентом скорости) реакции (1.1). Итак, согласно закону действующих масс, скорость элементарной реакции равна произведению константы скорости реакции на произведение концентраций, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Если скорость реакции дается выражением (1.3), то величина ν_i называется порядком реакции по i -му реагенту, а

$\nu = \nu_1 + \dots + \nu_n$ — полным порядком реакции.

Закон действующих масс имеет простое (качественное) статистическое объяснение. Пусть в сосуд объема V помещено



N_{A_1} молекул типа A_1 , N_{A_2} молекул типа A_2 и т. д. Для протекания реакции необходимо, чтобы одновременно ν_1 молекул типа A_1 , ν_2 молекул типа A_2 и т.д. собралось в некотором малом объеме δV порядка молекулярных размеров. Вероятность того, что в δV ока-

жется одна молекула A_1 , равна

$$\frac{N_{A_1} \delta V}{V} = [A_1] \delta V, \quad \text{так как } [A_1] = N_{A_1} / V.$$

Вероятность одновременного нахождения ν_1 молекул типа A_1 есть произведение вероятностей нахождения там каждой молекулы по отдельности и равна $[A_1]^{\nu_1} \delta V^{\nu_1}$.

Вероятность нахождения всех необходимых для реакции частиц

$$[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_n]^{\nu_n} \delta V^{\nu}.$$

Полное количество таких "комплексов" в сосуде, если на него посмотреть в некоторый момент времени, получится, если умножить это выражение на $V/\delta V$ — число возможных выборов объема δV . Пусть τ — время жизни такого "комплекса". Тогда $[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_n]^{\nu_n} (\delta V)^{\nu-1} V/\tau$ есть полное число "комплексов", распадающихся в сосуде в секунду. Но в стационарной ситуации оно должно быть равно числу "комплексов", образующихся в секунду. Полное число превращений в секунду есть скорость образования таких "комплексов", помноженная на вероятность прореагировать за время жизни "комплекса" p , которая, конечно, является только функцией энергий частиц, т.е. температуры. С другой стороны, полное число превращений в секунду есть скорость реакции, помноженная на объем сосуда

$$\omega V = p \frac{(\delta V)^{\nu-1} V}{\tau} [A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_n]^{\nu_n},$$

$$\text{откуда } k \approx p \frac{(\delta V)^{\nu-1}}{\tau}.$$

Такое качественное и нестрогое рассмотрение позволяет все

же понять происхождение закона действующих масс и дает правильный порядок величин предэкспонентов. Так, полагая время жизни такого комплекса $\tau \sim a_0/v$, где a_0 — характерный молекулярный размер, v — тепловая скорость (свободный пролет), $\delta V \approx a_0^3$, для бимолекулярной реакции ($\nu=2$) получаем (если принять $p \approx 1$)

$$k \sim \frac{(\delta V)^{\nu-1}}{\tau} \sim a_0^2 v \sim (5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 5 \cdot 10^4 \sim 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с},$$

для тримолекулярной реакции ($\nu=3$)

$$k \sim \frac{(\delta V)^{\nu-1}}{\tau} \sim a_0^5 v \sim (5 \cdot 10^{-8})^5 \cdot 5 \cdot 10^4 \sim 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}.$$

Если реакция (I.1) является элементарной, то ее скорость выражается законом действующих масс (I.3). Однако, если скорость некоторой реакции подчиняется закону действующих масс, это вовсе не означает, что реакция является элементарной. Существуют сложные реакции, скорость которых описывается формально законом действующих масс. С другой стороны, если скорость реакции не описывается законом действующих масс, то это является прямым указанием на ее сложность. У сложных реакций порядок по какому-либо реагенту может оказаться нецелым, нулевым и даже отрицательным числом.

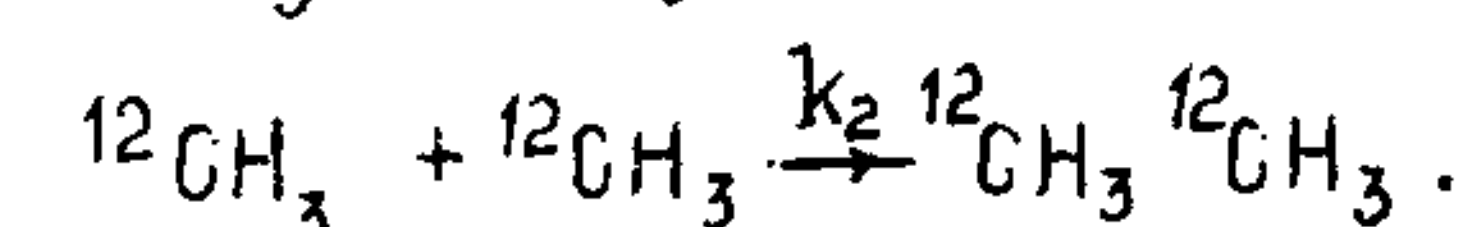
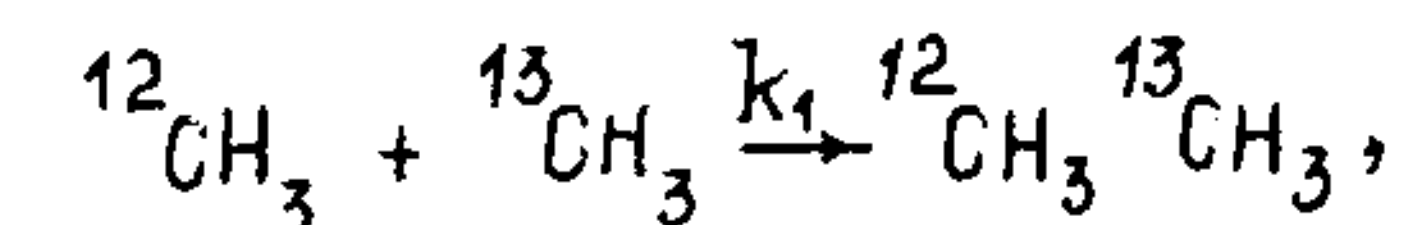
Вернемся к простым реакциям. Полное число участвующих в элементарном акте молекул определяет полный порядок реакции $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n$. В случае $\nu = 1$ реакция называется мономолекулярной, в случае $\nu = 2$ — бимолекулярной и при $\nu = 3$ — тримолекулярной.

I.8. Константа скорости химической реакции

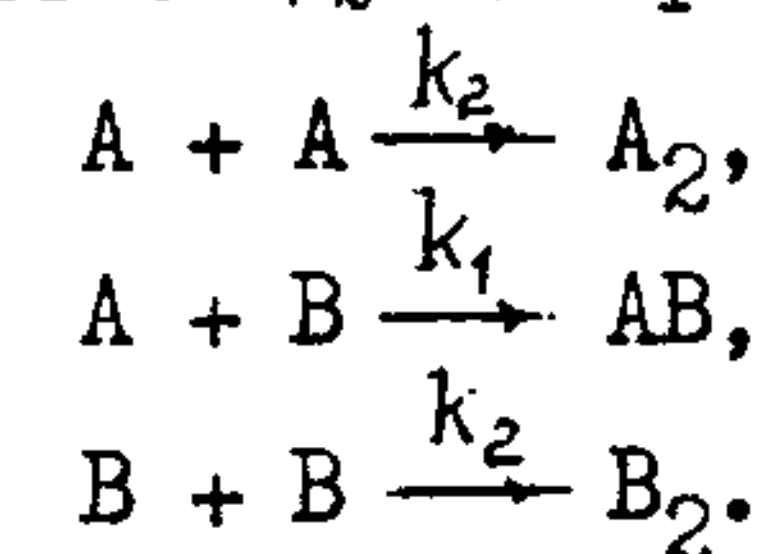
Закон действующих масс (I.3) совместно с определением скорости реакции (I.2) определяет константу скорости реакции k как скорость химической реакции при единичных концентрациях реагентов или (для простых реакций) как число элементарных актов реакции в единицу времени при единичных концентрациях реагентов.

Такое определение константы скорости приводит к некоторым трудностям при описании реакций, в которых участвуют одина-

ковые (с точки зрения реакционной способности) частицы в зависимости от того, различаем мы эти частицы или не различаем. Для иллюстрации рассмотрим реакции рекомбинации метильных радикалов



Будем считать, что реакционная способность не изменяется при замещении атома углерода ^{12}C на ^{13}C (т.е. пренебрежем кинетическим изотопным эффектом в этой реакции). Наша задача — определить константу k_2 , если известна k_1 . Обозначим $^{12}\text{CH}_3 = \text{A}$, $^{13}\text{CH}_3 = \text{B}$ и рассмотрим смесь, состоящую из частиц A (в концентрации [A]) и B (в концентрации [B]). В этой смеси протекают следующие реакции:



Полное число элементарных актов в единице объема в единицу времени равно $k_2 [\text{A}]^2 + k_1 [\text{A}][\text{B}] + k_2 [\text{B}]^2$. С другой стороны, эта же величина может быть рассчитана другим путем.

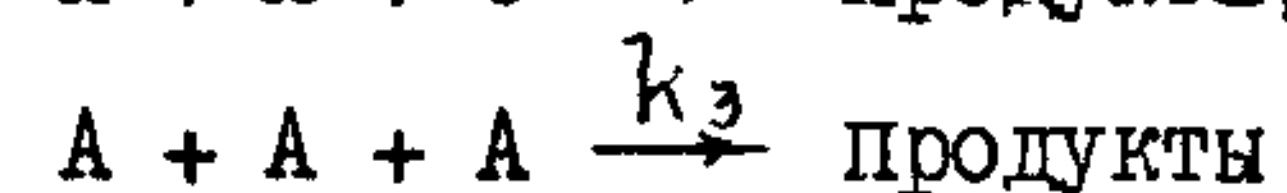
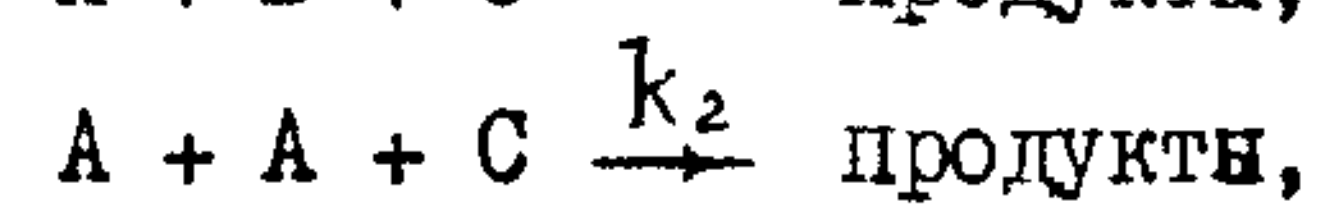
Если не различать частицы A и B, то число элементарных актов в единицу времени в единице объема есть $k_2 ([\text{A}] + [\text{B}])^2$.

Приравнивая эти выражения, получим

$$k_2 = k_1/2.$$

Следует отметить, что этот результат обусловлен исключительно определением скорости реакции (I.2) и записью закона действующих масс в виде (I.3) и никак не связан с истинной физической различимостью либо неразличимостью частиц. Он является отражением того факта, что число столкновений между частицами A при их единичной концентрации в два раза меньше, чем число столкновений между частицами A и B при их единичных концентрациях.

Аналогичным образом для тримолекулярной реакции между химически эквивалентными частицами A, B и C можно получить, что константы скорости процессов



связаны соотношениями $k_2 = k_1 / 2$, $k_3 = k_1 / 6$.

1.9. Размерность константы скорости

Из выражений (1.2) и (1.3) получаем

$$\frac{d[A]}{dt} \sim k[A]^y,$$

где y — порядок реакции.

Таким образом, размерность k есть $1/([A]^{y-1} \cdot t)$. Для реакций первого порядка $y = 1$ размерность $k = 1/t = c^{-1}$. Для реакций второго порядка $y = 2$ размерность $k = 1/([A] \cdot t) = c^2/c \cdot c$, $c^2/\text{моль} \cdot c$, $л/\text{моль} \cdot c$. Для реакций третьего порядка $y = 3$ размерность $k = 1/([A]^2 \cdot t) = c^3/c \cdot c$, $л^2/\text{моль}^2 \cdot c$.

1.10. Температурная зависимость константы скорости

Как уже говорилось, константа скорости реакции — коэффициент пропорциональности в выражении закона действующих масс — от концентраций реагентов уже не зависит и является только функцией температуры. Температурная зависимость константы скорости химической реакции дается эмпирическим законом Аррениуса (1889 г.)

$$k = A e^{-E/kT} \quad (\alpha) \quad \text{или} \quad k = A e^{-E/RT} \quad (\delta) \quad (1.4)$$

Величина E называется энергией активации реакции, A — предэкспоненциальным множителем (или просто предэкспонентом). Энергия активации, как правило, измеряется в ккал/моль или кДж/моль, предэкспонент имеет размерность константы скорости.

Если энергия активации измеряется в расчете на одну молекулу, т.е. в эргах либо в джоулях, то нужно пользоваться выражением 1.4а, если в расчете на моль, то выражением 1.4б. В этих формулах k — постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$

эрг/К = $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = N_A \cdot k$ — газовая постоянная, $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,9856 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 2 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ($1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$ — число Авогадро).

Закон Аррениуса имеет простое физическое объяснение. Для того чтобы между сталкивающимися молекулами произошла химическая реакция, необходимо их сближение на расстояние порядка межатомных расстояний в молекулах. Как правило, молекулы при этом сначала отталкиваются, т.е. для протекания реакции необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер высоты E_0 (рис.2). Однако далеко не при всех столкновениях молекулы

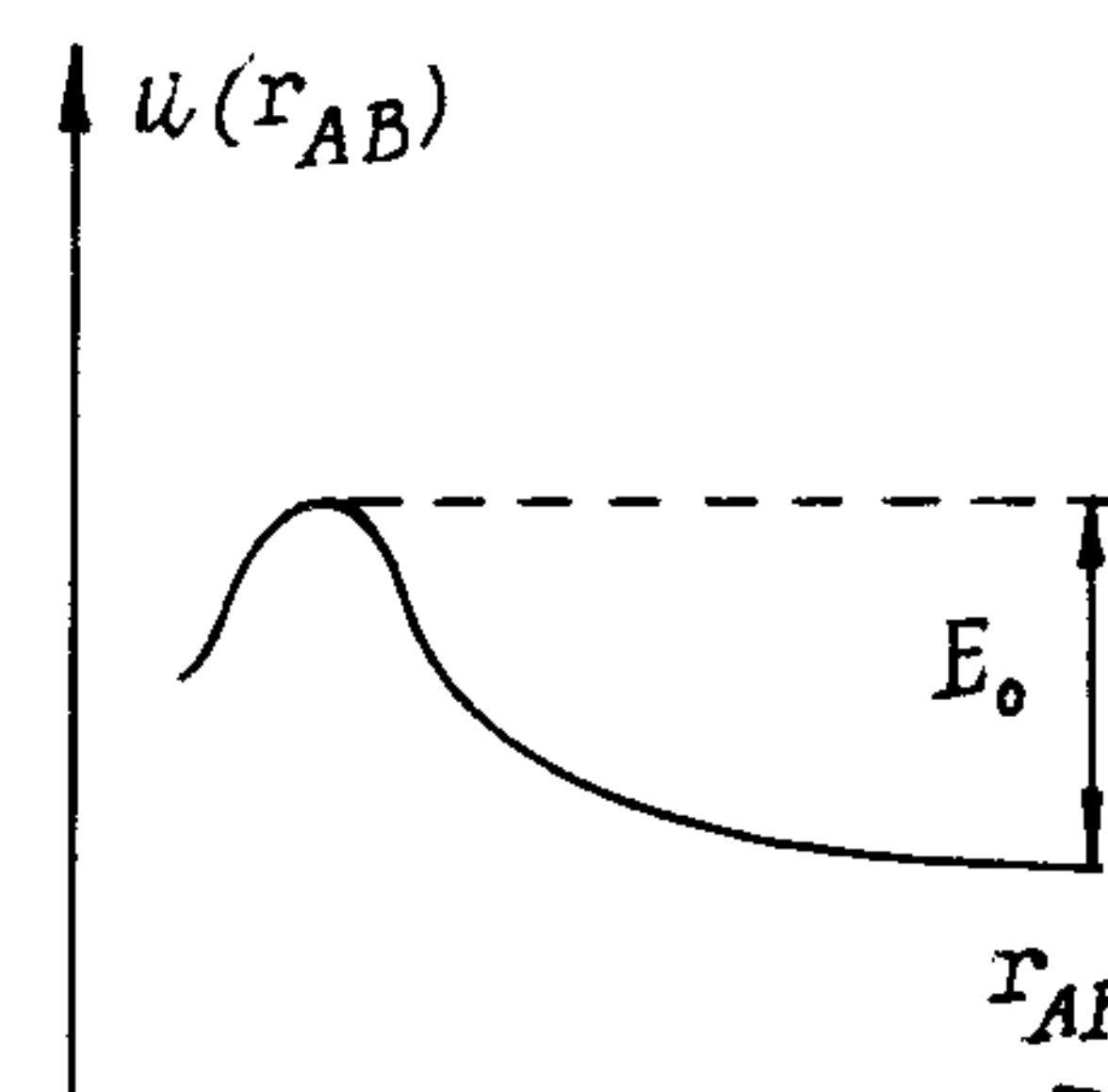


Рис.2

обладают достаточной энергией, для того чтобы преодолеть этот барьер. Согласно статистической теории, доля столкновений, при которых энергия молекул $\geq E_0$, пропорциональна $e^{-E_0/kT}$. Тогда мы можем ожидать следующей зависимости константы скорости от температуры:

$$k = A(T) e^{-E_0/kT} \quad (1.5)$$

где предэкспонент $A(T)$ слабо (как правило, степенным образом с небольшим показателем степени) зависит от T . Температурная зависимость $e^{-E_0/kT}$, как правило, значительно более сильная. В этом случае с достаточной точностью константа скорости может быть представлена в виде закона Аррениуса (1.4).

1.11. Аррениусовские координаты. Энергия активации

Зависимость константы скорости от температуры (1.4) спрямляется в координатах $\ln k$ и $1/T$ (Аррениусовские координаты) (рис.3).

$$\ln k = \ln A - (E/R) \cdot (1/T). \quad (1.6)$$

Отсечение получаемой прямой на оси ординат дает $\ln A$, тангенс угла наклона равен $-E/R$.

Можно определить энергию активации для произвольной темпе-

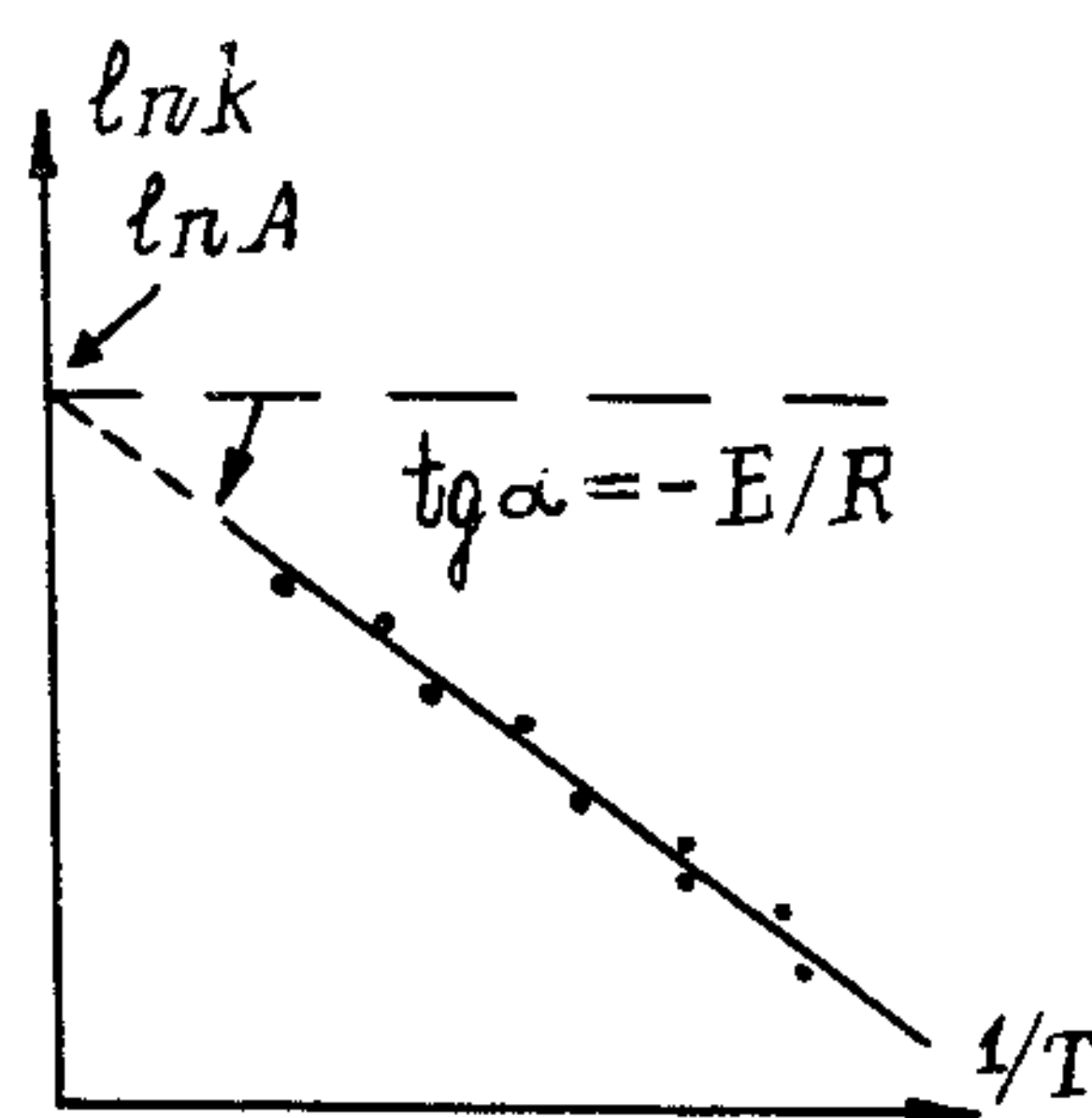


Рис.3

ратурной зависимости $f(T)$ через угол наклона касательной к графику зависимости $\ln f$ от $1/T$. При этом, естественно, энергия активации уже будет зависеть от температуры.

По определению,

$$E \equiv -R \frac{d \ln f(T)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln f}{dT} \quad (I.7)$$

Так, для степенной зависимости

$$f(T) = CT^n \text{ получим}$$

$$E = RT^2 \frac{d}{dT} (\ln C + n \ln T) = nRT.$$

При $n = 1$, $T = 300 \text{ K}$ $RT \approx 0,6 \text{ ккал/моль} \approx 2,5 \text{ кДж/моль}$.

Из (I.7) следует, что энергия активации произведения двух функций $f = f_1 \cdot f_2$ есть сумма энергий активации функций f_1 и f_2 : $E = E_1 + E_2$.

Из формального определения (I.7) легко получить связь между истинной энергией активации E_0 и экспериментально наблюдаемой энергией активации E :

$$E = E_0 + RT^2 \frac{d \ln A(T)}{dT}.$$

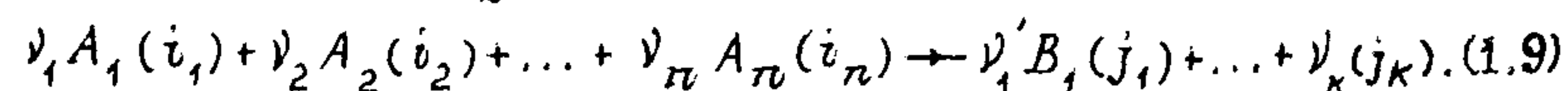
Пусть температурная зависимость константы скорости описывается выражением (I.5) с предэкспонентом $A(T) = CT^n$. Экспериментально наблюдаемая энергия активации $E = E_0 + nRT$, а предэкспонент может быть получен из выражения $A = CT^n e^{nE_0/RT} = A(T)e^{nE_0/RT}$.

I.I2. Закон действующих масс

с учетом микроскопических состояний

До сих пор мы не интересовались внутренним состоянием реагентов и продуктов реакции. В случае если нас интересует скорость расходования и образования частиц в определенных квантовых состояниях, можно обобщить закон действующих масс.

Пусть i_1 - набор всех внутренних квантовых чисел молекулы A_1 , i_2 - молекулы A_2 и т.д. Рассмотрим процесс



Скорость этого процесса

$$W \equiv - \frac{1}{\nu_e} \frac{d[Ae(i_e)]}{dt} = k_{i_1, i_2, \dots, i_n, j_1, \dots, j_k} [A_1(i_1)]^{\nu_1} \dots [A_n(i_n)]^{\nu_n} \quad (I.10)$$

I.I3. Тепловой эффект реакции. Эндоэргические и экзоэргические реакции, эндотермические и экзотермические реакции

Согласно старой терминологии, реакция называется экзотермической, если в ходе ее выделяется тепло, и эндотермической, если в ходе реакции тепло поглощается.

Согласно современной терминологии, в случае если уровень основного состояния продуктов лежит ниже уровня основного состояния исходных веществ, реакция называется экзоэргической, в обратном случае - эндоэргической. Термины экзо- и эндотермический сохранены за процессами, включающими реагенты и продукты в определенных состояниях.

Например, эндоэргическая реакция $Br + HCl(v) \rightarrow HBr(v'=0) + Cl - 16 \text{ ккал/моль}$ является эндотермической для $v < 2$ и

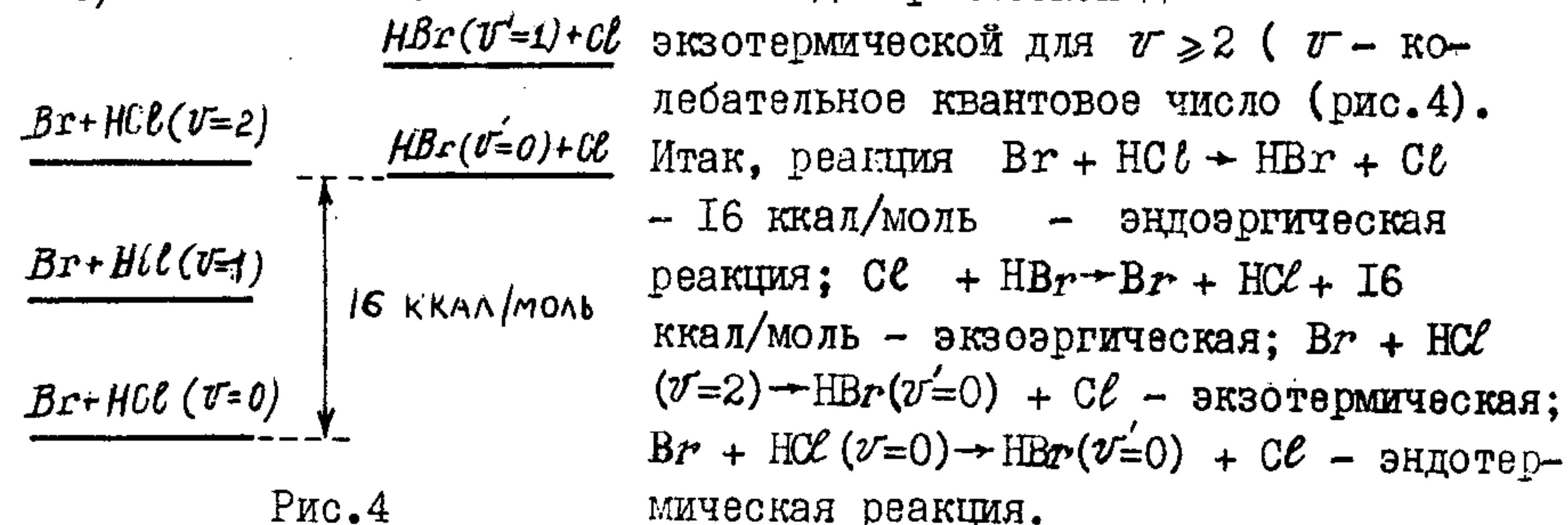
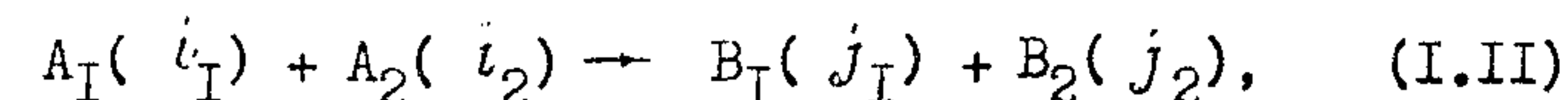


Рис.4

I.I4. Дифференциальное сечение реакции

Наиболее детальной характеристикой бимолекулярной химической реакции является дифференциальное сечение реакции, определяемое следующим образом.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



где i_1, i_2, j_1, j_2 - квантовые числа, характеризующие состояния реагентов и продуктов реакции.

Рассмотрим следующий эксперимент - пучок частиц $A_1(i_1)$ сталкивается с пучком частиц $A_2(i_2)$ с относительной скоростью u в системе центра масс (рис.5)

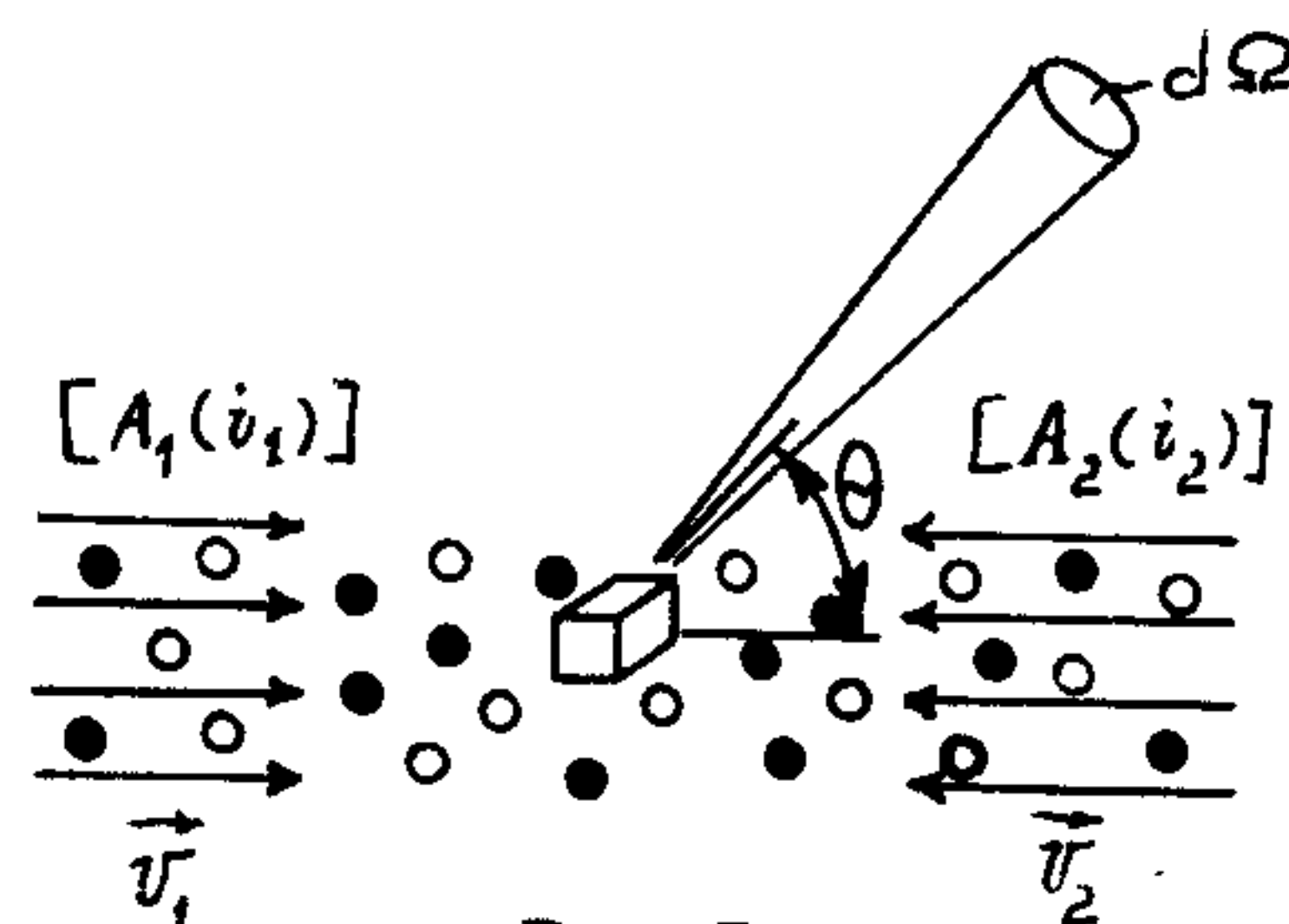


Рис.5

норму потоку реагентов $u \cdot [A_1(i_1)][A_2(i_2)]$ и элементу телесного угла $d\Omega$.

Число реакций (в сек, в см^3 , продукты летят в $d\Omega$ вблизи θ, φ) равно $q_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u, \theta, \varphi) \cdot u \cdot [A_1(i_1)][A_2(i_2)] d\Omega$. (I.12)

Коэффициент пропорциональности $q_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u, \theta, \varphi)$ называется дифференциальным сечением реакции. Зная дифференциальное сечение реакции, легко получить остальные (менее детальные) характеристики.

Для этого необходимо усреднять по начальным состояниям и суммировать по конечным состояниям.

Найдем сечение реакции

$$q_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta q_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u, \theta, \varphi). \quad (\text{I.13})$$

Тогда

$$q_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u) \cdot u \cdot [A_1(i_1)][A_2(i_2)] - \quad (\text{I.14})$$

полное число реакций, происходящих в единице объема в единицу времени при столкновении потока частиц $A_1(i_1)$ с плотностью $[A_1(i_1)]$ с потоком частиц $A_2(i_2)$ с плотностью $[A_2(i_2)]$ с относительной скоростью u .

Рассмотрим теперь случай, когда есть распределение реагиру-

ющих молекул по скоростям. Выделим подансамбль молекул $A_1(i_1)$, движущихся со скоростями вблизи \vec{v}_{A_1} в интервале $d\vec{v}_{A_1}$, и молекул $A_2(i_2)$, движущихся со скоростями вблизи \vec{v}_{A_2} в интервале $d\vec{v}_{A_2}$. Пусть f_{A_1}, f_{A_2} - функции распределения молекул $A_1(i_1)$ и $A_2(i_2)$ по скоростям. Тогда плотность подансамбля будет

$$d[A_1(i_1)(\vec{v}_{A_1})] = [A_1(i_1)] f_{A_1} d\vec{v}_{A_1}, d[A_2(i_2)(\vec{v}_{A_2})] = [A_2(i_2)] f_{A_2} d\vec{v}_{A_2}. \quad (\text{I.15})$$

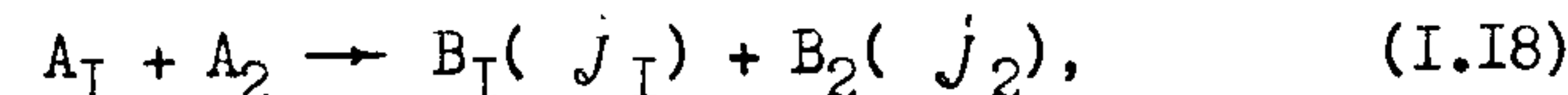
За счет этих выделенных молекул в единице объема в секунду происходит следующее число актов реакции:

$$[A_1(i_1)][A_2(i_2)] f_{A_1}(\vec{v}_{A_1}) f_{A_2}(\vec{v}_{A_2}) d\vec{v}_{A_1} d\vec{v}_{A_2} \times \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(\vec{v}_{A_1}, \vec{v}_{A_2}) \times |\vec{v}_{A_1} - \vec{v}_{A_2}|. \quad (\text{I.16})$$

Интегрируя по скоростям, получим константу скорости детального процесса (I.11)

$$k_{i_1, i_2, j_1, j_2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{v}_{A_1} d\vec{v}_{A_2} f_{A_1}(\vec{v}_{A_1}) f_{A_2}(\vec{v}_{A_2}) \cdot |\vec{v}_{A_1} - \vec{v}_{A_2}| \cdot \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(\vec{v}_{A_1}, \vec{v}_{A_2}). \quad (\text{I.17})$$

Если мы желаем получить теперь константу скорости процесса



то необходимо усреднить по функциям распределения реагентов по внутренним степеням свободы. Если

$$[A_1(i_1)] = [A_1] \cdot \chi_{A_1}(i_1) \text{ и } [A_2(i_2)] = [A_2] \cdot \chi_{A_2}(i_2), \quad (\text{I.19})$$

то константа скорости процесса (I.18)

$$k_{j_1, j_2} = \sum_{i_1, i_2} k_{i_1, i_2, j_1, j_2} \chi_{A_1}(i_1) \chi_{A_2}(i_2). \quad (\text{I.20})$$

И наконец, для получения полной константы скорости процесса (I.21)



необходимо просуммировать по всем конечным состояниям

$$k = \sum_{j_1, j_2} k_{j_1, j_2}. \quad (\text{I.22})$$

Итак, окончательно имеем

$$k = \sum_{j_1, j_2} \sum_{i_1, i_2} \chi_{A_1}(i_1) \chi_{A_2}(i_2) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{v}_{A_1} d\vec{v}_{A_2} f_{A_1}(\vec{v}_{A_1}) f_{A_2}(\vec{v}_{A_2}) \cdot \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(\vec{v}_{A_1}, \vec{v}_{A_2}) \cdot |\vec{v}_{A_1} - \vec{v}_{A_2}|. \quad (\text{I.23})$$

Это выражение устанавливает связь константы скорости реакции

с ее сечением. Оно может быть упрощено, если распределение по скоростям максвелловское. В этом случае необходимо перейти от скоростей \vec{v}_{A_1} и \vec{v}_{A_2} к относительной скорости \vec{u} и скорости центра масс \vec{V} . Из явного вида максвелловского распределения легко получить, что

$$f_{A_1}^{\circ}(\vec{v}_{A_1}) f_{A_2}^{\circ}(\vec{v}_{A_2}) = f_M^{\circ}(\vec{V}) f_{\mu}^{\circ}(\vec{u}), \quad (I.24)$$

где

$$\vec{V} = (m_{A_1} \vec{v}_{A_1} + m_{A_2} \vec{v}_{A_2}) / M, \quad \vec{u} = \vec{v}_{A_1} - \vec{v}_{A_2}, \quad (I.25)$$

$$\mu = m_{A_1} m_{A_2} / M, \quad M = m_{A_1} + m_{A_2} \quad (I.26)$$

и $f_M^{\circ}(\vec{V})$, $f_{\mu}^{\circ}(\vec{u})$ — максвелловские распределения для частиц с массой M и μ соответственно.

Якобиан преобразования (I.25) равен единице, так что

$$d\vec{v}_{A_1} d\vec{v}_{A_2} = d\vec{V} d\vec{u}. \quad (I.27)$$

Интегрирование по \vec{V} дает единицу, используя явный вид распределения Максвелла

$$f_{\mu}^{\circ}(\vec{u}) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu u^2}{2kT}}, \quad d\vec{u} = 4\pi u^2 du \quad (I.28)$$

и переходя к относительной поступательной энергии реагентов

$$E_t = \mu u^2 / 2, \quad (I.29)$$

получим из (I.17)

$$k_{i_1, i_2, j_1, j_2} = V \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \int_0^{\infty} \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(E_t) e^{-\frac{E_t}{kT}} \frac{E_t dE_t}{(kT)^2}. \quad (I.30)$$

Заметим, что $V \sqrt{8kT/\pi\mu} = \bar{u}$ — средняя относительная скорость реагентов. Таким образом, выражение (I.30) можно записать иначе (опуская индексы):

$$k = \bar{\sigma}(T) \bar{u}, \quad (I.31)$$

где $\bar{\sigma}(T)$ — интеграл в выражении (I.30) — сечение реакции при температуре T .

Глава 2. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

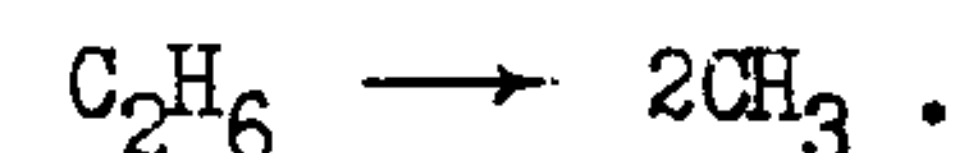
2.1. Необратимая реакция первого порядка



Такой реакцией может быть, например, реакция изомеризации



или мономолекулярного распада



Определение скорости реакции (I.2) и закон действующих масс (I.3) приводят к следующему дифференциальному уравнению для концентрации вещества A :

$$w = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (2.2)$$

Решение этого уравнения при начальном условии $[A] = [A]_0$ при $t = 0$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}. \quad (2.3)$$

Зависимость концентрации от времени — кинетическая кривая — спрямляется в этом случае в полулогарифмических координатах (рис. 6)

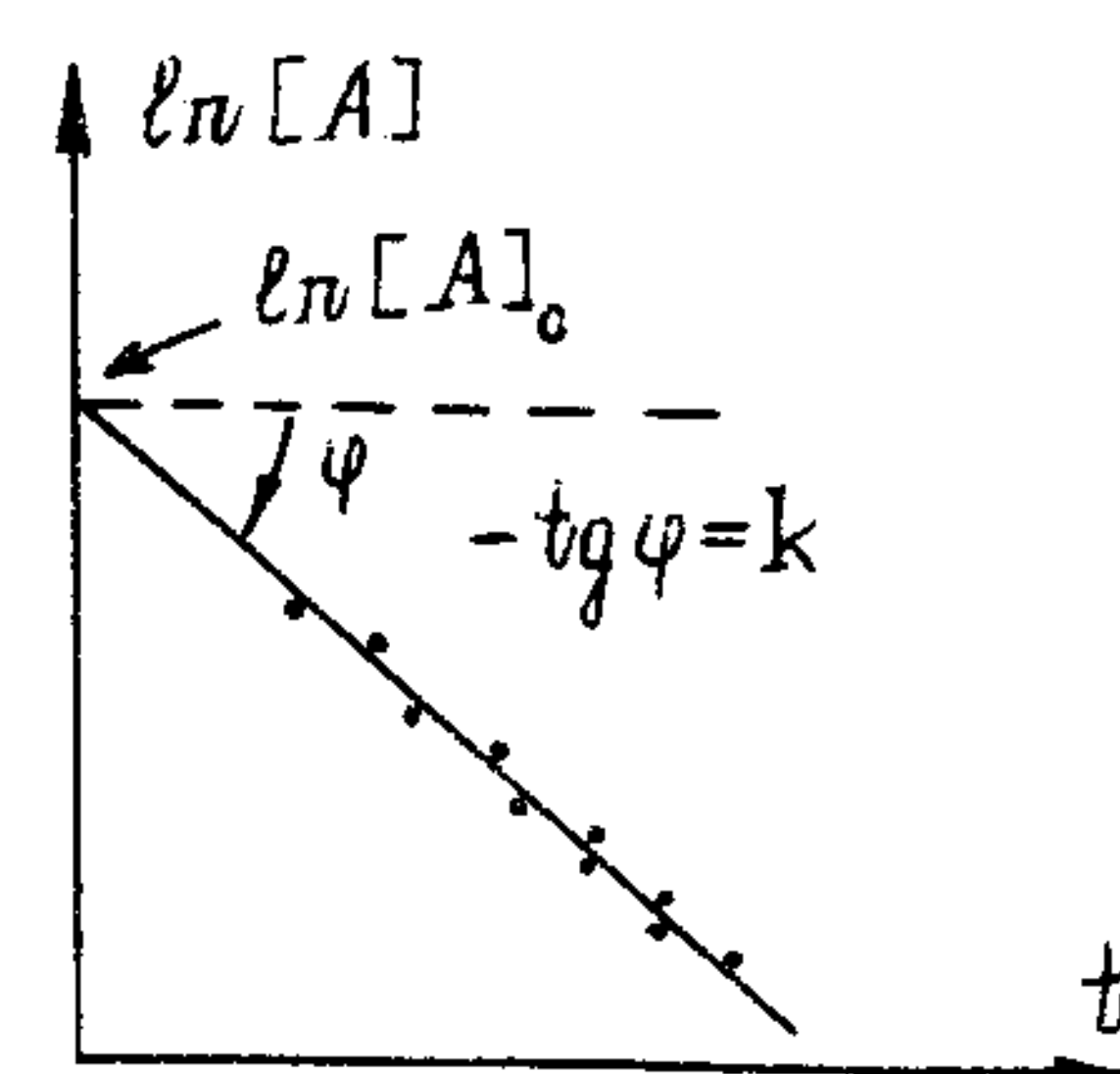


Рис. 6

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt. \quad (2.4)$$

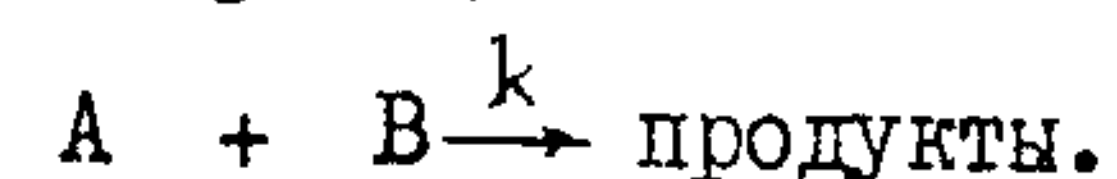
Если получена кинетическая кривая $[A](t)$ экспериментально, то легко можно определить константу скорости реакции из наклона полученной прямой (см. рис. 6). Метод спрямления кривой в подходящих координатах называется методом линейных анаморфоз.

Кинетику первого порядка можно наблюдать в следующих случаях:

А. Для действительно мономолекулярных реакций, таких, как, например, реакция распада этана и т.д.

Б. Если реакция имеет первый порядок по некоторому реагенту, а остальные реагенты берутся в большом избытке и измене-

нием их концентраций по ходу процесса можно пренебречь. Например, бимолекулярная реакция



При условии $[B]_0 \gg [A]_0$, $[B] \approx \text{const}$ и

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \approx -k[B]_0[A] = -k_{\text{эфф}}[A].$$

Такие условия называются условиями псевдо-первого порядка, а эффективная константа ($k_{\text{эфф}} = k[B]_0$ в нашем случае) – константой скорости псевдо-первого порядка.

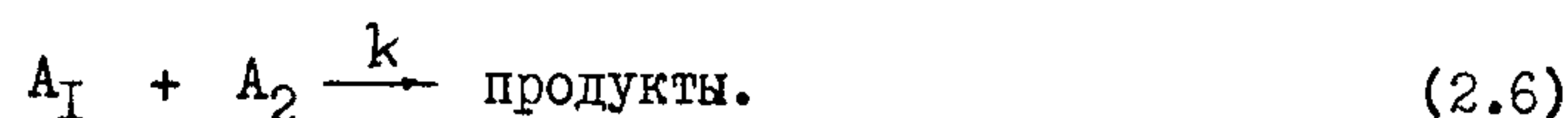
В. В каталитических реакциях может оказаться так, что реакция имеет первый порядок по некоторому реагенту и ее скорость пропорциональна некоторой функции концентрации катализатора, которая не изменяется, так как катализатор не расходуется по ходу процесса.

$$\frac{d[A]}{dt} = -f([C])[A], \quad [C] - \text{катализатор, } [C] = \text{const.}$$

Вернемся к выражению (2.3). Обратная величина константы скорости реакции $\tau = 1/k$ – время, за которое концентрация реагента уменьшится в 2 раза; $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693\tau$ – время полупревращения. Определим среднее время жизни молекул:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t dW(t) = \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau. \quad (2.5)$$

2.2. Необратимая реакция второго порядка



Точно так же из определения скорости реакции и закона действующих масс записываем

$$w = -\frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1][A_2]. \quad (2.7)$$

Начальные условия $[A_1] = [A_1]_0$, $[A_2] = [A_2]_0$ при $t = 0$.

Для реакции $\nu_1 A_1 + \dots + \nu_n A_n \rightarrow \nu'_1 B_1 + \dots + \nu'_k B_k$ введем понятие глубины превращения:

$$x = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{\nu_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{\nu'_j}. \quad (2.8)$$

Для реакции (2.6) имеем

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x). \quad (2.9)$$

Решение этого уравнения

$$\ln \frac{[A_1]_0([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0([A_1]_0 - x)} = k([A_2]_0 - [A_1]_0)t \quad (2.10)$$

или

$$\ln \frac{[A_1]_0 [A_2]}{[A_2]_0 [A_1]} = k([A_2]_0 - [A_1]_0)t. \quad (2.11)$$

При равных начальных концентрациях реагентов решение (2.10) приводит к неопределенности, которую можно раскрыть и получить правильный ответ. Однако проще получить ответ, решив уравнение (2.7) с начальными условиями $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A]_0$ при $t=0$ заново. В этом случае текущие концентрации реагентов равны в каждый момент времени (так как на одну молекулу A_1 расходуется одна молекула A_2), $[A_1] = [A_2]$ при любом t . Тогда

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k[A_1]^2. \quad (2.12)$$

Решение этого уравнения

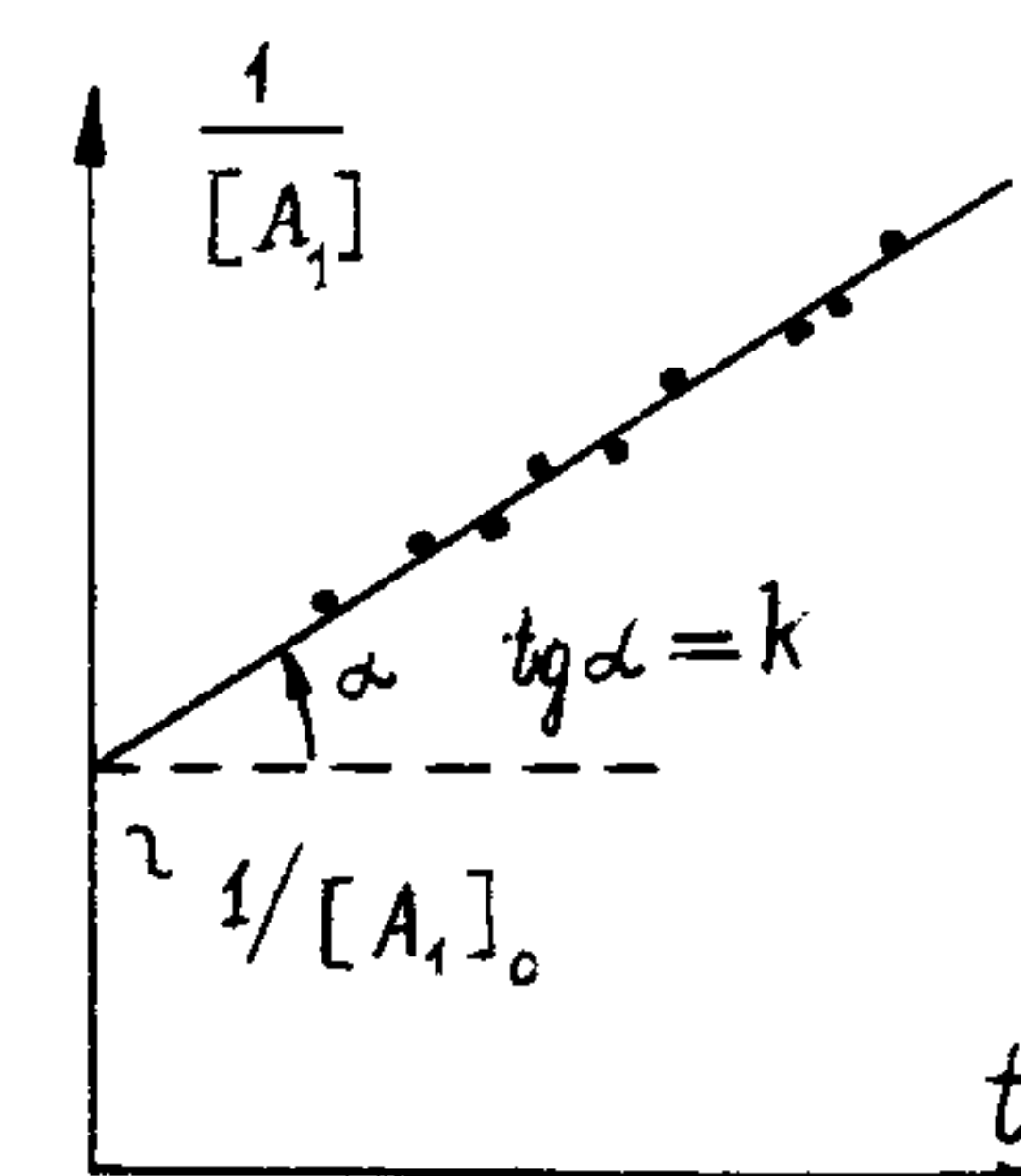
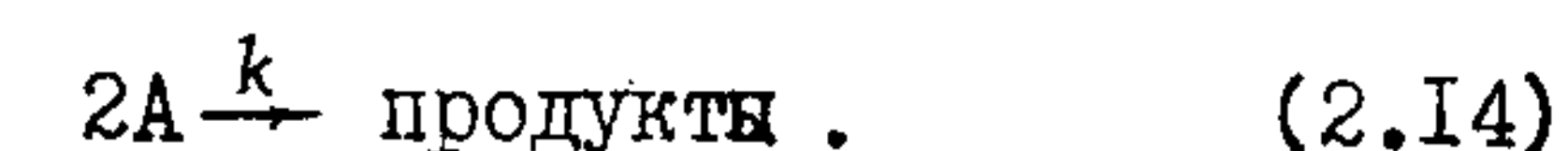


Рис.7

$$\frac{1}{[A_1]} = \frac{1}{[A_1]_0} + kt \quad (2.13)$$

спрямляется в координатах – обратная концентрация от времени (рис.7). Такой случай – равные начальные концентрации в бимолекулярной реакции – реализуется всегда для реакций типа



Однако в этом случае

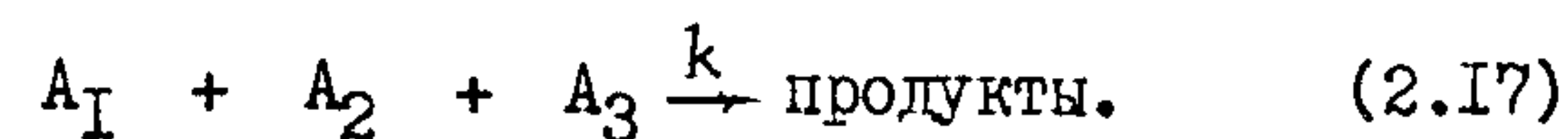
$$w = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.15)$$

и решение

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt \quad (2.16)$$

отличается множителем 2 при константе скорости от кинетики (2.13), описывающей бимолекулярную реакцию различных реагентов.

2.3. Необратимая реакция третьего порядка



Скорость реакции

$$w = - \frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1][A_2][A_3]. \quad (2.18)$$

Для степени превращения x получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)([A_3]_0 - x) \quad (2.19)$$

с начальным условием $x = 0$ при $t = 0$.

Решение этого уравнения

$$\ln \left[\left(1 - \frac{x}{[A_1]_0}\right)^{[A_3]_0 - [A_2]_0} \cdot \left(1 - \frac{x}{[A_2]_0}\right)^{[A_1]_0 - [A_2]_0} \cdot \left(1 - \frac{x}{[A_3]_0}\right)^{[A_2]_0 - [A_1]_0} \right] = (2.20)$$

$$= k([A_3]_0 - [A_2]_0)([A_1]_0 - [A_3]_0)([A_2]_0 - [A_1]_0)t.$$

В случае равных начальных концентраций решение резко упрощается. Если $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A_3]_0 = [A]_0$, то

$$\frac{1}{[A_1]^2} = \frac{1}{[A_1]_0^2} + 2kt. \quad (2.21)$$

Для реакции



$$\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^3 \quad \text{и} \quad \frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 6kt. \quad (2.23)$$

Решение спрямляется в координатах $1/[A]^2$ и t .

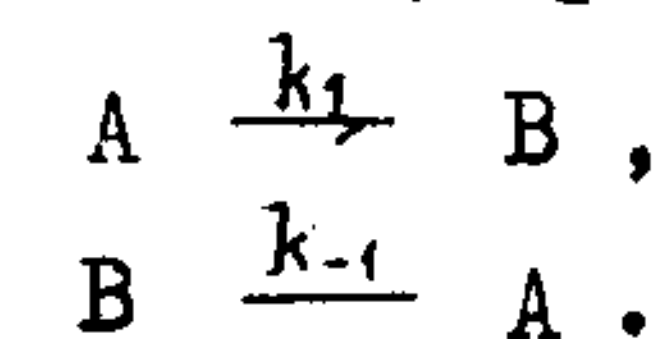
2.4. Обратимые реакции

Строго говоря, понятие "необратимая реакция" является некоторой идеализацией. В действительности все реакции обратимы. Реакцию можно рассматривать как необратимую только в случае, когда равновесие сильно сдвинуто в сторону продуктов реакции и вдали от состояния равновесия.

Рассмотрим простейший случай — обратимую реакцию, в которой прямая и обратная реакции являются реакциями первого порядка (к ним относятся, например, реакции изомеризации).



Такая запись эквивалентна двум реакциям



Молекулы A исчезают в первой реакции и появляются во второй:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B], \quad (2.25)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] + k_2[B].$$

Складывая эти дифференциальные уравнения, видим, что

$$[A] + [B] = \text{const} = [A]_0 + [B]_0.$$

Используя это соотношение, можно исключить концентрацию B из первого уравнения системы (2.25):

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}([A]_0 + [B]_0). \quad (2.26)$$

Решение этого уравнения

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K} + \quad (2.27)$$

$$+ \frac{(K[A]_0 - [B]_0)}{1 + K} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t}.$$

При $t \rightarrow \infty$ устанавливается равновесие $[A] \rightarrow [A]_e$, $[B] \rightarrow [B]_e$, соотношение между ними легко получить из (2.25), полагая производную по времени равной нулю:

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K. \quad (2.28)$$

Здесь K — константа равновесия реакции (2.24). С учетом этого кинетику прихода к равновесию (2.27) можно переписать иначе:

$$[A] = [A]_e + ([A]_0 - [A]_e) e^{-(k_1 + k_{-1})t}. \quad (2.29)$$

График этой зависимости показан на рис.8. Для обратимой реакции первого порядка кинетика прихода к равновесию экспо-

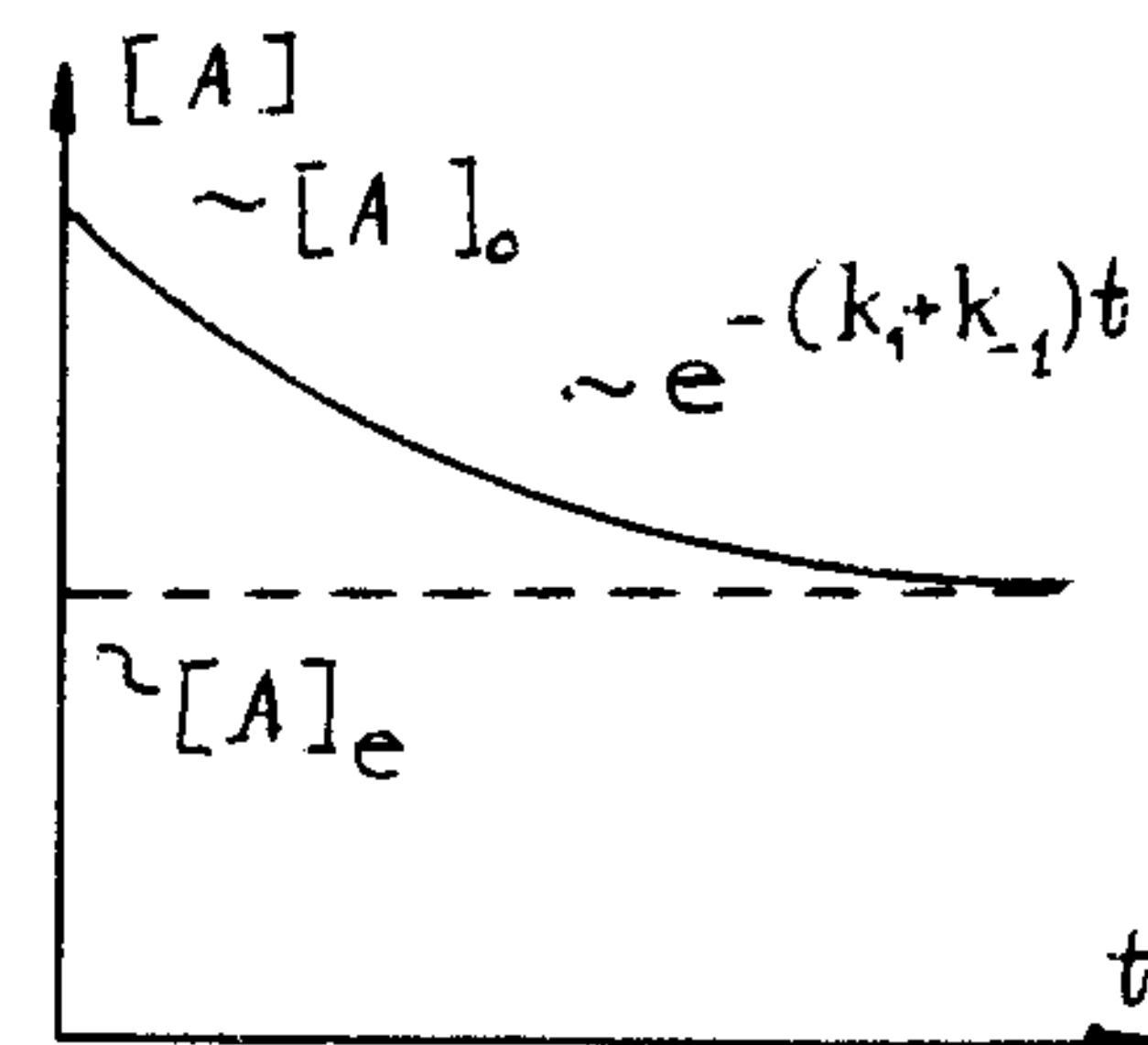


Рис.8

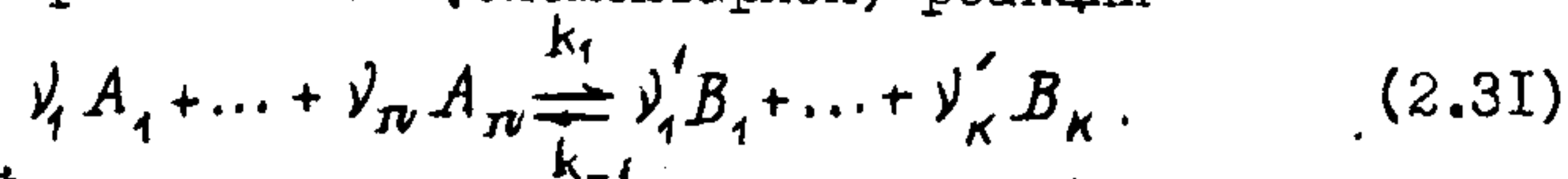
ненциальна. Характерное время установления равновесия есть

$$\tau = 1/(k_1 + k_{-1}), \quad (2.30)$$

т.е. определяется суммой скоростей прямого и обратного процессов. Это правило справедливо и в общем случае.

2.5. Константа равновесия

Для произвольной (элементарной) реакции



Скорость этой реакции

$$w = w_1 - w_{-1} = k_1 [A_1]^{\nu_1} \dots [A_n]^{\nu_n} - k_{-1} [B_1]^{\nu'_1} \dots [B_k]^{\nu'_k}. \quad (2.32)$$

В равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и

$$\frac{[B_1]_e^{\nu'_1} [B_2]_e^{\nu'_2} \dots [B_k]_e^{\nu'_k}}{[A_1]_e^{\nu_1} [A_2]_e^{\nu_2} \dots [A_n]_e^{\nu_n}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K, \quad (2.33)$$

где K — константа равновесия, являющаяся чисто термодинамической величиной. Она не зависит от механизма реакции и определяется только свойствами исходных веществ, продуктов реакции и тепловым эффектом реакции. Соотношение (2.33) является полезным: оно позволяет рассчитать одну из констант скорости k_1 или k_{-1} , если другая известна.

Если измеряются концентрации реагентов, то определяется

$$K_c = \left(\prod_{j=1}^k [B_j]_e^{\nu'_j} \right) / \left(\prod_{i=1}^n [A_i]_e^{\nu_i} \right). \quad (2.34)$$

Если измеряются парциальные давления, то можно ввести константу равновесия K_p :

$$K_p = \left(\prod_{j=1}^k P_{e, B_j}^{\nu'_j} \right) / \left(\prod_{i=1}^n P_{e, A_i}^{\nu_i} \right). \quad (2.35)$$

Эти константы равновесия связаны соотношением (для идеальных газов)

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}, \quad (2.36)$$

где $\Delta \nu$ — изменение числа молекул в реакции

$$\Delta \nu = \sum_{j=1}^k \nu'_j - \sum_{i=1}^n \nu_i. \quad (2.37)$$

Константа равновесия выражается через статистические суммы реагентов, продуктов и тепловой эффект реакции

$$K_c = \frac{\prod_{j=1}^k Z_{B_j}^{\nu'_j}}{\prod_{i=1}^n Z_{A_i}^{\nu_i}} e^{\frac{Q_0}{RT}}, \quad (2.38)$$

где Z_{A_i} , Z_{B_j} — статсуммы исходных веществ и продуктов при их единичных концентрациях, Q_0 — тепловой эффект реакции при абсолютном нуле температуры, т.е. разность энергий основных состояний исходных веществ и продуктов реакции.

2.6. Принцип детального равновесия

Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного курса. Приведем лишь основные соображения и выводы (см., напр., /1/).

Уравнения движения, описывающие процесс столкновения молекул, обратимы во времени. Это приводит к важному следствию: вероятность перехода из некоторого начального состояния в некоторое конечное состояние равна вероятности обратного перехода. Это равенство выражает принцип д е т а л ь н о г о р а в н о в е с и я .

Принцип детального равновесия позволяет получить важные соотношения для сечений и констант скорости прямого и обратного процессов. С учетом плотности начальных и конечных состояний принцип детального равновесия приводит к следующему выражению для связи сечений прямой и обратной бимолекулярной реакции

$$A_1(i_1) + A_2(i_2) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B_1(j_1) + B_2(j_2); \quad (2.39)$$

$$p^2 \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u) = (p')^2 \delta'_{j_1, j_2, i_1, i_2}(u'), \quad (2.40)$$

где p , u , p' , u' обозначают относительные импульсы и скорости молекул до и после столкновения; $p = \mu u$, $p' = \mu' u'$, μ' — приведенная масса молекул B_1 и B_2 , при этом импульсы (и скорости) связаны законом сохранения энергии

$$\mu u^2/2 = \mu' u'^2/2 + \Delta E_{j_1, j_2, i_1, i_2}, \quad (2.41)$$

$\Delta E_{j_1, j_2, i_1, i_2} = E_{j_1} + E_{j_2} - E_{i_1} - E_{i_2}$ — изменение внутренней энергии сталкивающихся молекул. Выражение (2.40) справедливо, если внутренние состояния молекул i_1, i_2, j_1, j_2 невырождены. В случае вырожденных состояний справедлива формула

$$g_{i_1} g_{i_2} \rho^2 \delta_{i_1, i_2, j_1, j_2}(u) = g_{j_1} g_{j_2} (\rho')^2 \delta_{j_1, j_2, i_1, i_2}(u') \quad (2.42)$$

где $g_{i_1}, g_{i_2}, g_{j_1}, g_{j_2}$ — степени вырождения состояний реагентов и продуктов.

В случае максвелловского распределения по скоростям использование формулы (1.30) с учетом закона сохранения энергии (2.39) дает для отношения констант скорости прямой и обратной реакции (2.39)

$$\frac{k_{i_1, i_2, j_1, j_2}}{k_{j_1, j_2, i_1, i_2}} = \frac{g_{j_1} g_{j_2}}{g_{i_1} g_{i_2}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{\Delta E_{j_1, j_2, i_1, i_2}}{kT} \right). \quad (2.43)$$

Аналогичным образом могут быть получены соотношения между константами скорости прямого и обратного процессов при любой степени их детализации (естественно, при условии равновесного распределения по всем остальным степеням свободы). Иначе говоря, можно фиксировать квантовые числа, относящиеся к некоторым степеням свободы реагентов и продуктов, а распределение по остальным степеням свободы считать равновесным, с температурой T . Пусть $U_{\text{реар}}$ — набор фиксированных квантовых чисел реагентов, $U_{\text{прог}}$ — набор фиксированных квантовых чисел продуктов, тогда

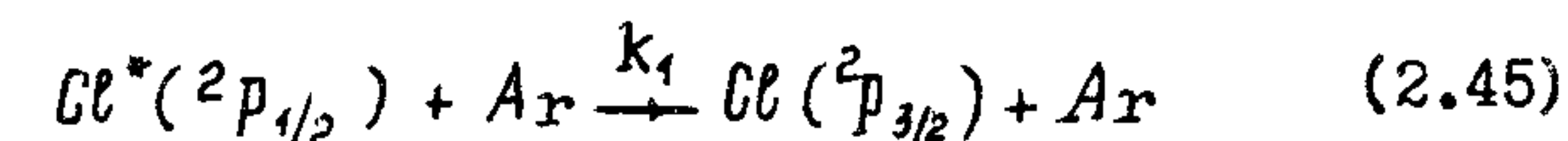
$$\frac{k_{\text{прямой}}(U_{\text{реар}}, U_{\text{прог}}, T)}{k_{\text{обратной}}(U_{\text{прог}}, U_{\text{реар}}, T)} = \frac{Z_{\text{прог}}(U_{\text{прог}}, T)}{Z_{\text{реар}}(U_{\text{реар}}, T)} \exp \left(- \frac{\Delta E(U_{\text{реар}}, U_{\text{прог}})}{kT} \right), \quad (2.44)$$

причем статсуммы реагентов и продуктов рассчитываются при фиксированных квантовых числах избранных степеней свободы, а $\Delta E(U_{\text{реар}}, U_{\text{прог}})$ — разность самых нижних уровней энергии продуктов реакции и исходных веществ (при выбранных фиксированных квантовых числах).

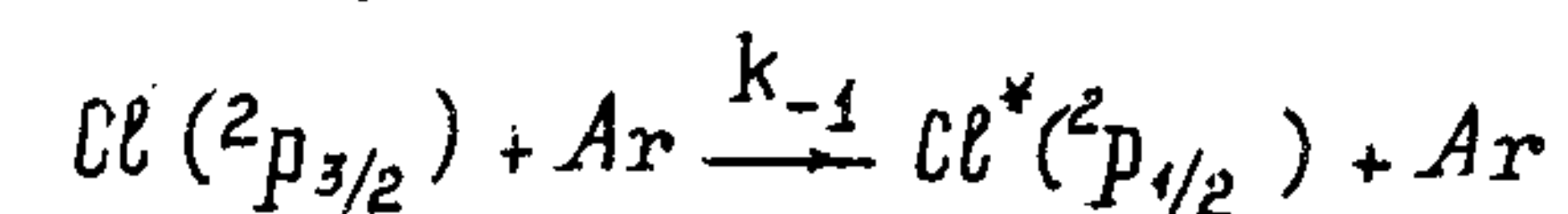
Так, при получении формулы (2.43) были зафиксированы квантовые числа всех степеней свободы, кроме поступательных и тех, которые ответственны за вырождение начальных и конечных состояний. При этом отношение приведенных масс в степени $3/2$

есть не что иное, как отношение поступательных статсумм относительного движения, а фактор вырождения g_i — статсумма состояния i . Если не фиксировать никакие квантовые числа, то выражение (2.41) переходит в выражение для константы равновесия реакции (2.38).

Пример I. Константа скорости дезактивации возбужденного атома хлора на аргоне

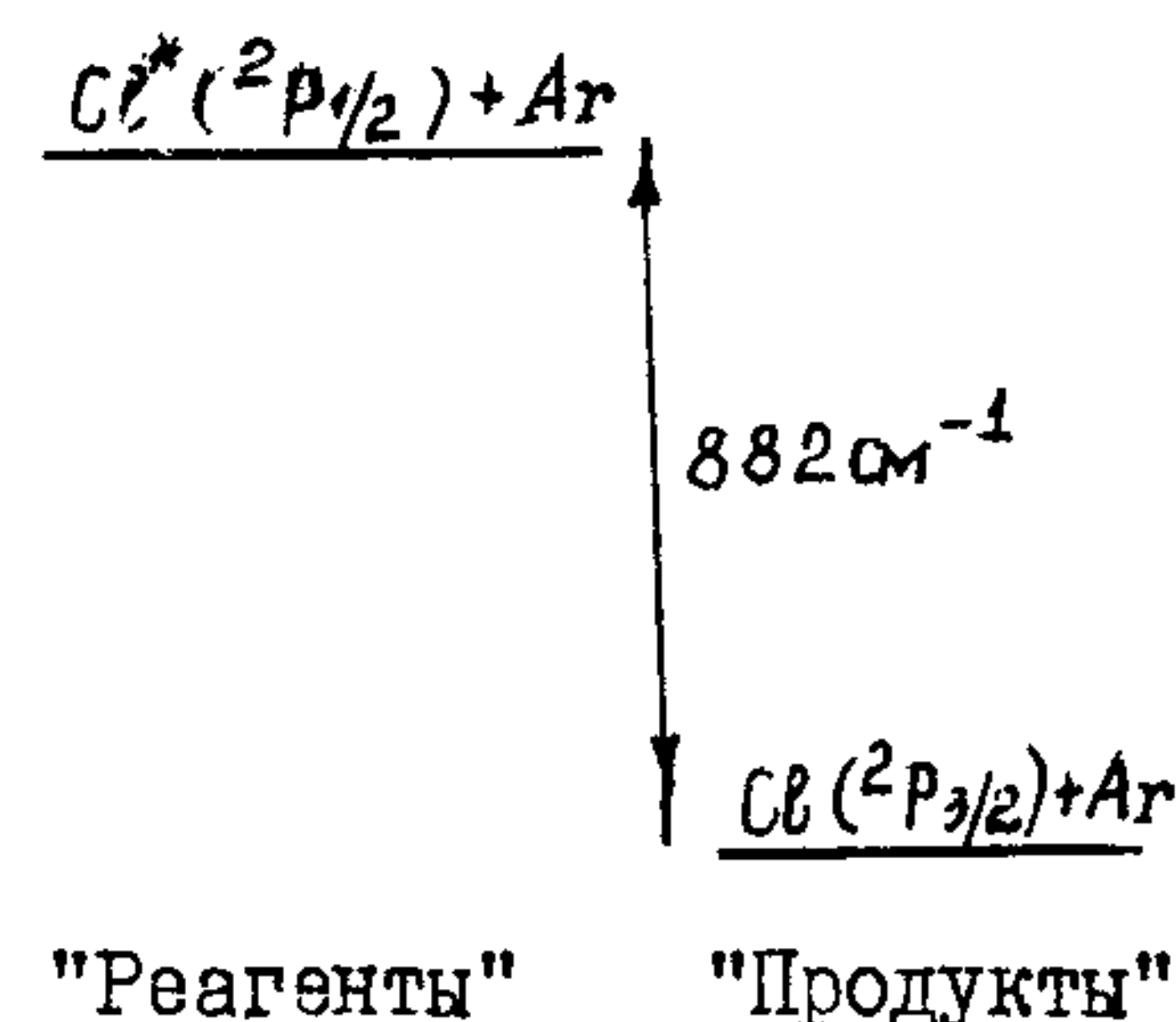


равна 10^{-14} см³/с при 300 К. Определить константу скорости обратного процесса возбуждения



при той же температуре. Энергия возбуждения $E(^2p_{1/2}) - E(^2p_{3/2}) = 882$ см⁻¹.

Решение. Энергетическая диаграмма для этой реакции показана на рис.9. В данном случае фиксировано внутреннее состояние атома хлора. По всем остальным степеням свободы подразумевается равновесное распределение. Статсумма любой молекулы может быть представлена в виде произведения



"Реагенты" "Продукты"

Рис.9

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}} Z_{\text{я}}. \quad (2.47)$$

В нашем случае электронное состояние фиксировано и $Z_{\text{эл}}$ равна просто степени вырождения этого состояния. Колебания и вращения у атомов отсутствуют, в этом случае $Z_{\text{кол}} = Z_{\text{вр}} = 1$. Массы реагентов и продуктов в данном процессе не изменяются, следовательно, соответствующие поступательные статсуммы реагентов и продуктов равны. Спины ядер также не изменяются в этом процессе (как и в любых химических процессах), и ядерные статсуммы сокращаются при подстановке в формулу (2.44). Состояние $^2p_{1/2}$ вырождено двукратно, $^2p_{3/2}$ — четырехкратно. Окончательно имеем

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{g(^2p_{3/2})}{g(^2p_{1/2})} \exp \left\{ \frac{882 \text{ см}^{-1}}{kT} \right\}.$$

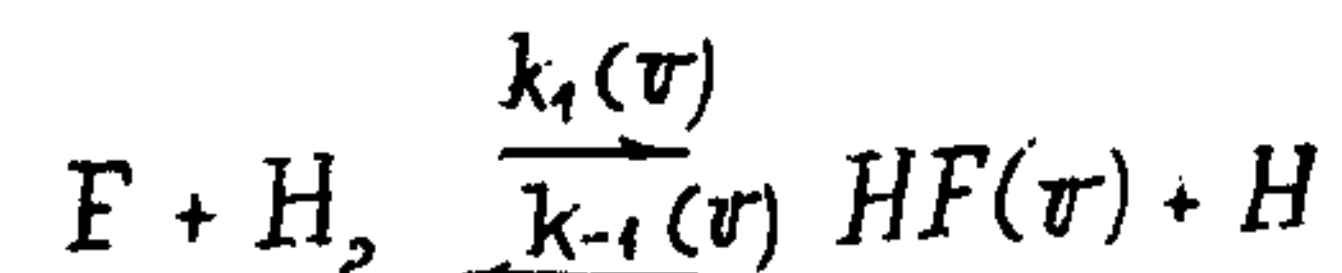
При $T = 300$ $kT = 208,5$ см^{-1} , откуда

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{4}{2} \exp(+882/208,5) = 137,4,$$

$$k_{-1} = k_1/137,4 = 7,27 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Соотношения типа (2.44) также очень полезны для определения влияния энергии возбуждения той или другой степени свободы на скорость химической реакции, если известна информация о заселении различных уровней, относящихся к данной степени свободы в обратной реакции. Так, например, можно вычислить зависимость константы скорости от колебательного состояния реагента, если известны константы скорости в различные колебательные состояния продукта для обратной реакции.

Пример 2. В реакции атомарного фтора с молекулярным водородом



при $T = 300$ К колебательно-возбужденных на первый уровень молекул $\text{HF}(v=1)$ образуется в 4,83 раза больше, чем невозбужденных молекул $\text{HF}(v=0)$. Как изменяется константа скорости обратной реакции атома водорода с молекулой HF при возбуждении ее из основного состояния в первое колебательно-возбужденное? (Энергия колебательного кванта молекулы HF равна $E_{\text{кв}} = 3959$ см^{-1} .)

Решение. Дано $k_1(1)/k_1(0) = 4,83$. Нужно найти $k_{-1}(1)/k_{-1}(0)$. Используя выражение (2.44), получаем

$$\frac{k_1(0)}{k_{-1}(0)} = \frac{\bar{Z}_{\text{HF}(v=0)} \cdot \bar{Z}_{\text{H}}}{\bar{Z}_{\text{H}_2} \bar{Z}_{\text{F}}} \exp(Q/kT),$$

$$\frac{k_1(1)}{k_{-1}(1)} = \frac{\bar{Z}_{\text{HF}(v=1)} \cdot \bar{Z}_{\text{H}}}{\bar{Z}_{\text{H}_2} \bar{Z}_{\text{F}}} \exp((Q - E_{\text{кв}})/kT),$$

где Q — энтальпия реакции (2.48).

Поделив первое выражение на второе, получим

$$\frac{k_{-1}(1)}{k_{-1}(0)} = \frac{k_1(1)}{k_1(0)} \cdot \frac{\bar{Z}_{\text{HF}(v=0)}}{\bar{Z}_{\text{HF}(v=1)}} \exp(E_{\text{кв}}/kT).$$

При колебательном возбуждении связь в молекуле HF несколько растягивается, ее вращательная постоянная немного уменьшается,

а вращательная статсумма возрастает. При точном расчете это следует учесть, однако эффект невелик ($\sim 4\%$ в данном случае), и мы им пренебрежем: $\bar{Z}_{\text{HF}(v=0)}/\bar{Z}_{\text{HF}(v=1)} \approx 1$. Окончательно получаем

$$\frac{k_{-1}(1)}{k_{-1}(0)} \approx 4,83 \cdot \exp(3959/208,5) = 8,5 \cdot 10^8,$$

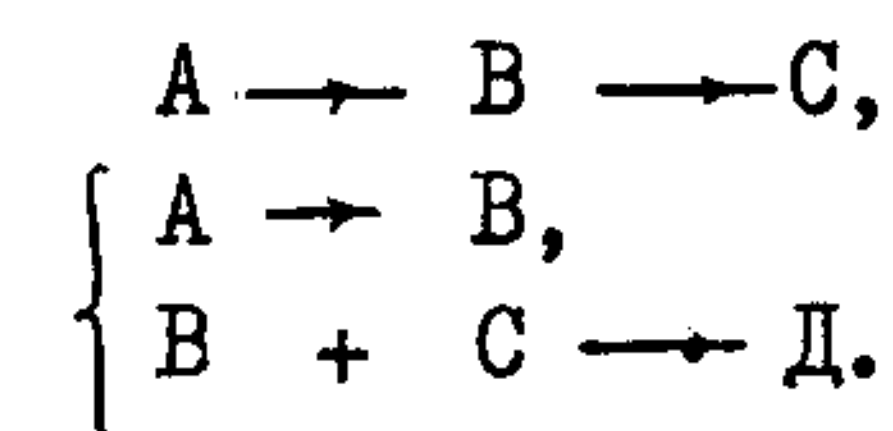
т.е. возбуждение на один колебательный квант ускоряет реакцию атома водорода с молекулой фтористого водорода при 300 К почти в миллиард раз.

Глава 3. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

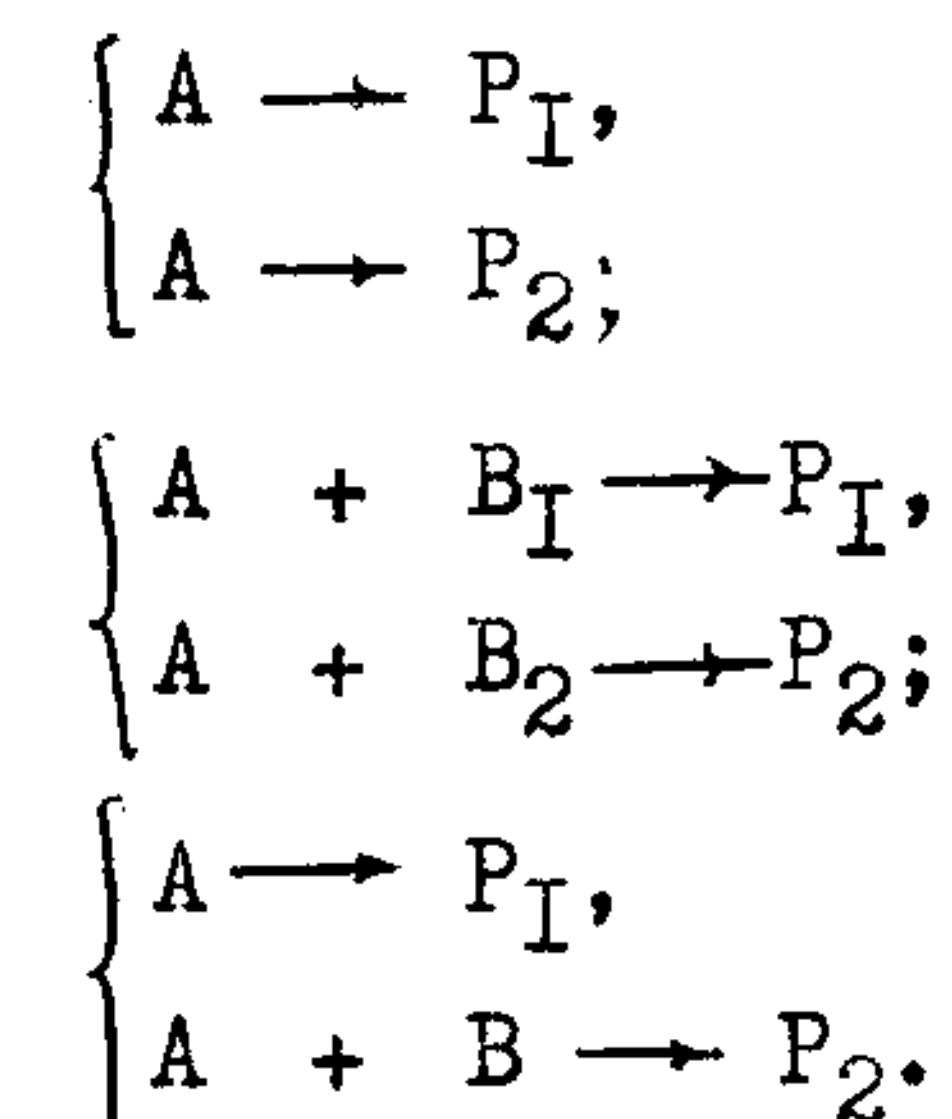
Реакция называется сложной, если ее механизм состоит из двух или более стадий. Механизм простейших сложных реакций состоит из двух стадий.

3.1. Последовательные и параллельные реакции

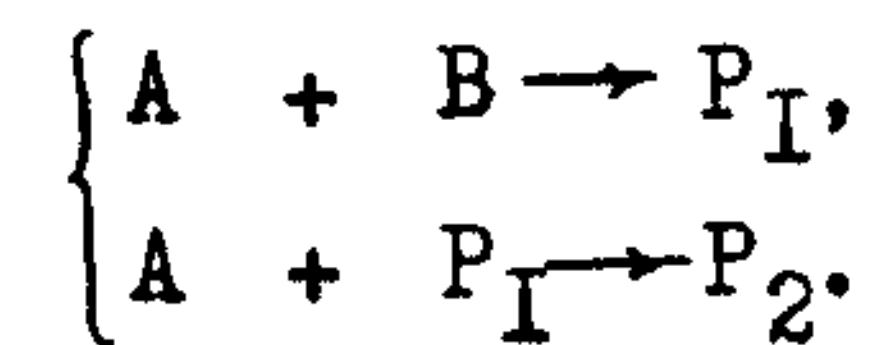
Две реакции называются последовательными, если продукт первой реакции является исходным веществом для второй. Например:



Реакции называются параллельными, если в каждой из них принимает участие хотя бы одно общее исходное вещество. Например:



Параллельно-последовательными называются реакции, параллельные по одному веществу и последовательные по другому:



Для описания кинетики сложных процессов используется закон действующих масс для каждой элементарной стадии и принцип независимости элементарных стадий.

Принцип независимости элементарных стадий состоит в том, что скорость образования или расходования какого-либо вещества может быть представлена в виде суммы вкладов от различных элементарных реакций, т.е. протекание одной элементарной реакции не влияет на протекание другой. Пример:



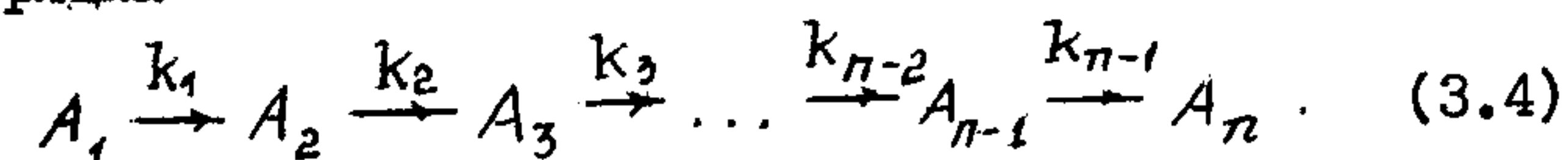
$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_3 + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_4. \quad (3.2)$$

Вклад каждой элементарной реакции в этой сумме может быть выражен через ее скорость по закону действующих масс:

$$w_1 = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 = k_1 [A] \quad \text{и т.д.} \quad (3.3)$$

Этот принцип использовался при обсуждении обратимых реакций.

Применение принципа независимости элементарных стадий и закона действующих масс приводит в общем случае к системе нелинейных дифференциальных уравнений, аналитическое решение которой (в общем случае) невозможно. В некоторых частных случаях решение может быть получено. Так, если механизм реакции состоит исключительно из процессов первого порядка, то реакция описывается системой линейных дифференциальных уравнений первого порядка, для которых известны методы решения. Рассмотрим пример – цепь необратимых последовательных реакций первого порядка



Закон действующих масс и принцип независимости элементарных стадий приводит к системе дифференциальных уравнений первого порядка

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -k_1 [A_1], \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= k_1 [A_1] - k_2 [A_2], \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{d[A_n]}{dt} &= k_{n-1} [A_{n-1}] \end{aligned} \quad (3.5)$$

или в матричном виде

$$\frac{d\tilde{A}}{dt} = \hat{L}\tilde{A}; \quad (3.6)$$

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} [A_1] \\ [A_2] \\ [A_3] \\ \vdots \\ [A_{n-1}] \\ [A_n] \end{pmatrix}, \quad \hat{L} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-2} & -k_{n-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{n-1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Эта система линейных дифференциальных уравнений легко интегрируется стандартным методом. Отыскивая решения в виде $\tilde{A} \sim \tilde{C}e^{-\lambda t}$, получаем

$$|\hat{L} + \lambda \hat{E}| = 0. \quad (3.8)$$

Из характеристического уравнения (3.8) находятся собственные значения $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, и решение может быть представлено (для простоты собственные значения λ_i считаются различными) в виде

$$[A_i] = \sum_{k=1}^n C_{ik} e^{-\lambda_k t}, \quad \tilde{C}_k = \begin{pmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{nk} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

где \tilde{C}_k – собственные векторы – решения уравнения (3.10)

$$(\hat{L} + \lambda_k \hat{E}) \tilde{C}_k = 0. \quad (3.10)$$

Собственные векторы определяются с точностью до произвольного множителя, который может быть определен из начальных условий. На рис.10 показан (качественно) вид решения в случае, когда

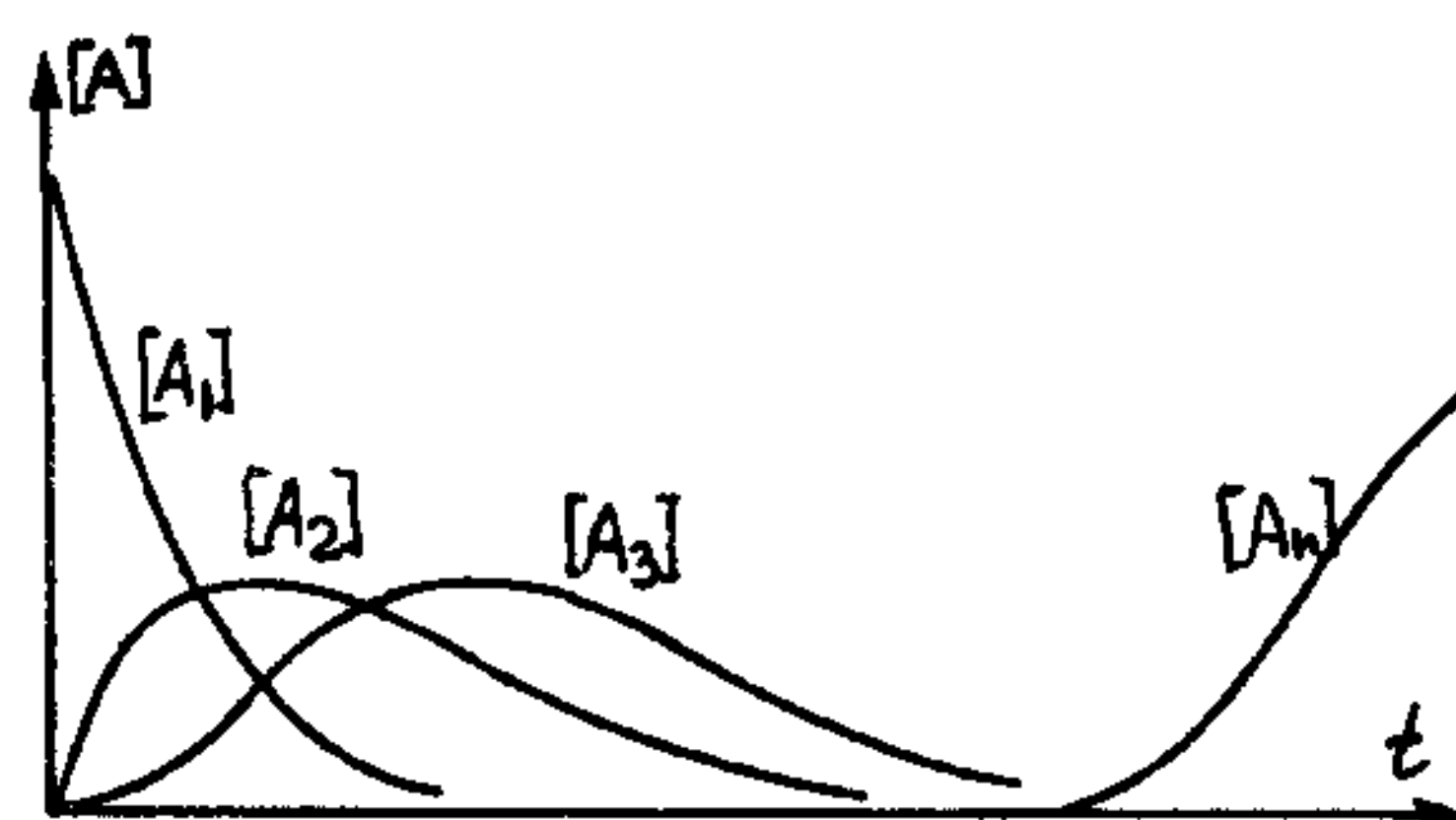


Рис. IО

Задача существенно упрощается в практически важном случае, когда промежуточные вещества обладают повышенной реакционной способностью и, следовательно, малым временем жизни. В этой ситуации для получения (приближенного) решения можно воспользоваться так называемым методом квазистационарных концентраций.

3.2. Метод квазистационарных концентраций

Сущность метода можно пояснить на простом примере. Рассмотрим реакцию



Сначала найдем точное решение (начальные условия

$A = [A]_0$, $[B] = [C] = 0$ при $t = 0$):

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -k_1[A] + k_{-1}[B], \\ d[B]/dt &= k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B], \\ d[C]/dt &= k_2[B]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Сложив эти уравнения, легко убедиться, что $[A] + [B] + [C] = [A]_0$. Это, вообще говоря, ясно из вида реакции (3.11) – в каждой стадии число молекул не изменяется. Таким образом, система (3.12) является линейно зависимой, и можно использовать только первые два уравнения

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_{-1} \\ k_1 & -k_{-1} - k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Характеристическое уравнение

при $t = 0$ есть только вещество A_I . Если в механизме реакции имеются стадии с порядком выше первого, то система дифференциальных уравнений становится нелинейной и ее интегрирование и анализ решения в общем случае являются сложными.

$$\begin{vmatrix} \lambda - k_1 & k_{-1} \\ k_1 & \lambda - k_{-1} - k_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.14)$$

имеет корни

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}{4} - k_1 k_2}, \quad (3.15)$$

и точное решение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{[A]}{[A]_0} &= \frac{\lambda_1 - k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t}, \\ \frac{[B]}{[A]_0} &= \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}), \\ \frac{[C]}{[A]_0} &= 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Пусть промежуточное вещество B имеет малое время жизни по сравнению с веществом A:

$$k_{-1} + k_2 \gg k_1. \quad (3.17)$$

Разлагая квадратный корень (3.15) по малому параметру $k_1 k_2 / (k_1 + k_{-1} + k_2)^2$, получим

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\approx k_{-1} + k_2, \\ \lambda_2 &\approx k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2), \quad \lambda_1 \gg \lambda_2, \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} [A]/[A]_0 &= (1 - \delta_1) e^{-\lambda_2 t} + \delta_1 e^{-\lambda_1 t}, \\ [B]/[A]_0 &= \delta_2 (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}), \\ [C]/[A]_0 &= 1 - (1 + \delta_3) e^{-\lambda_2 t} + \delta_3 e^{-\lambda_1 t}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

где $\delta_1 = k_1 k_{-1} / (k_{-1} + k_2)^2 \ll 1$, $\delta_2 = k_1 / (k_{-1} + k_2) \ll 1$, $\delta_3 = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)^2 \ll 1$.

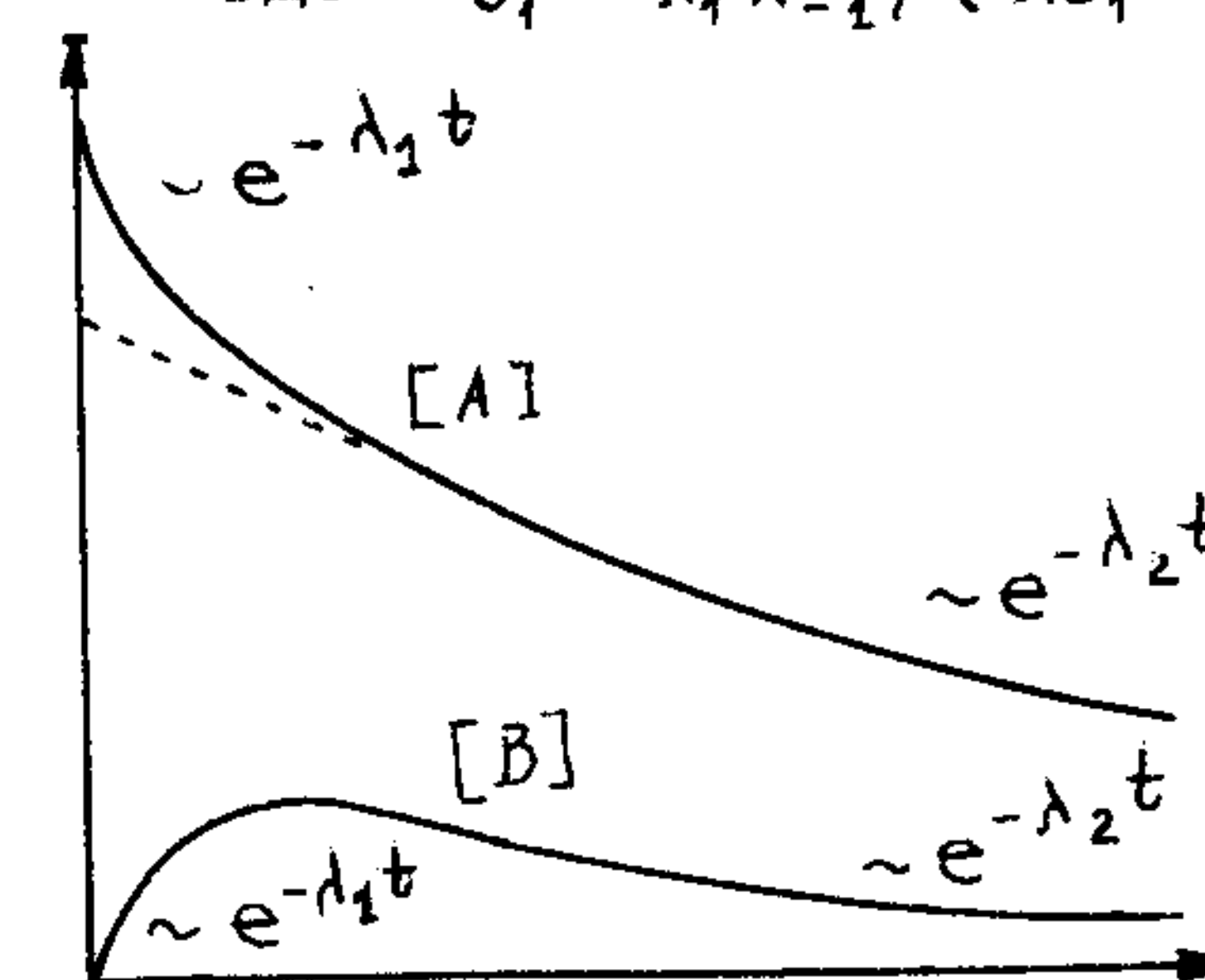


Рис. II

В данном случае решение является линейной комбинацией экспонент с сильно различающимися временами жизни и амплитудами (рис. II). Довольно быстро наступает такой момент, когда короткоживущая экспонента затухает. При $\lambda_1 t \gtrsim 5$ $e^{-\lambda_1 t} \ll 1$. Расход реагента A за это время невелик:

$$\Delta[A]/[A]_0 \sim \delta_1 \ll 1.$$

Таким образом, на временах, превышающих время жизни короткоживущей экспоненты

$$t > \tau = 1/\lambda_1 = 1/(k_{-1} + k_2), \quad (3.20)$$

можно пренебречь короткоживущей экспонентой, в этом случае получаем

$$[A]/[A]_0 \approx (1 - \delta_1) e^{-\lambda_2 t} \approx e^{-\lambda_2 t}; \quad (3.21)$$

$$[B]/[A]_0 \approx \delta_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (3.22)$$

Теперь можно выразить множитель $e^{-\lambda_2 t}$ через текущую концентрацию А из (3.21) и подставить в (3.22):

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]. \quad (3.23)$$

Данное выражение показывает, что при выполнении условия (3.20) концентрация вещества В как бы "отслеживает" за концентрацией вещества А.

Этот результат (3.23) можно сразу получить из других, качественных, соображений. Рассмотрим внимательно дифференциальное уравнение для концентрации В:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B]. \quad (3.24)$$

На больших временах производную в левой части (3.24) можно оценить следующим образом (см. рис. II):

$$\frac{d[B]}{dt} \sim \frac{[B]_{\max}}{\tau_p}, \quad (3.25)$$

где $[B]_{\max}$ — максимальная концентрация В; τ_p — характерное время реакции. Характерное время реакции не короче, чем время жизни вещества А относительно его превращения, т.е.

$\tau_p \geq 1/k_1$. Приравнявая производную в (3.24) нулю, находим $[B]_{\max} = [A]k_1/(k_{-1} + k_2)$. Подставляя в (3.25), получаем

$$\frac{d[B]}{dt} \leq k_1[A] \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \ll k_1[A]. \quad (3.26)$$

Следовательно, при выполнении условия (3.17) и на больших временах правая часть уравнения (3.24) является малой разностью двух почти равных величин. Концентрация В как бы следит

за концентрацией А таким образом, чтобы оба члена в правой части (3.24), скорость образования и скорость расходования вещества В были практически равны. Поэтому напрашивается такой прием — считать эти величины в первом приближении равными, т.е. их разность — равной нулю. Иными словами, концентрация вещества В стационарна:

$$0 = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B]. \quad (3.27)$$

Из этого уравнения получаем

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A], \quad (3.28)$$

что совпадает с разложением точного решения (3.23). Подставляем В из (3.28) в дифференциальное уравнение для А:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] = -\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]. \quad (3.29)$$

Решение этого уравнения

$$[A]/[A]_0 = \exp\left(-\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t\right) \quad (3.30)$$

совпадает с разложением точного решения на больших временах (3.21).

Концентрация вещества В, конечно, изменяется со временем, так как она связана с концентрацией вещества А (3.28), поэтому метод называется методом квазистационарных концентраций.

3.3. Точность метода квазистационарных концентраций

Для оценки точности метода сравним решение для концентрации В, полученное методом квазистационарных концентраций, (3.28) и (3.30) с точным решением (3.19) на больших временах, $e^{-\lambda_1 t} \rightarrow 0$. Для простоты положим $k_{-1} = 0$. Тогда квазистационарное решение

$$[B]/[A]_0 = \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}. \quad (3.31)$$

Точное решение

$$[B]/[A]_0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}. \quad (3.32)$$

Поделив это выражение одно на другое, получим

$$1 - \frac{k_1}{k_2}.$$

Итак, точность метода $\sim k_1/k_2$, но $1/k_1$ — это характерное время реакции в данном случае, а $1/k_2$ — время установления квазистационарной концентрации.

Таким образом, время установления квазистационарной концентрации определяется суммой скоростей всех процессов, в которых расходуется данное вещество,

$$\tau_y = (k_{-1} + k_2)^{-1}.$$

На временах, больших времени установления квазистационарных концентраций, $t > \tau_y$, точность метода порядка отношения времени установления к характерному времени протекания реакции, τ_y / τ_p : На временах $t < \tau_y$ метод квазистационарных концентраций не применим.

Окончательная схема применения метода квазистационарных концентраций выглядит так:

- 1) выделяем короткоживущие промежуточные вещества B_i ;
- 2) полагаем концентрации этих веществ стационарными:
 $d[B_i]/dt = 0$;
- 3) из полученных алгебраических уравнений выражаем концентрации веществ B_i через концентрации остальных веществ;
- 4) решаем упрощенную систему дифференциальных уравнений (с меньшим числом переменных);
- 5) оцениваем время установления квазистационарных концентраций и проверяем, выполняется ли условие $\tau_{B_i} \ll \tau_p$.

Метод квазистационарных концентраций позволяет заменить дифференциальные уравнения для концентраций промежуточных частиц на алгебраические $d[B_i]/dt = 0$, что сильно упрощает задачу. При этом в некоторых случаях кинетические уравнения переходят в уравнения простого типа, похожие на уравнения для элементарной реакции, однако константы являются комбинациями элементарных констант и порядок реакции необязательно целый.

Например, рассмотренная реакция (3.II) при использовании

метода квазистационарных концентраций описывается кинетикой первого порядка с эффективной константой скорости $k_{эф} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ (3.29).

Другой пример: реакция



Записываем систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -2k_1[A]^2 + k_{-1}[B], \\ \frac{d[B]}{dt} &= 2k_1[A]^2 - (k_{-1} + k_2)[B]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Если B — короткоживущее вещество, т.е. $k_{-1} + k_2 \gg k_1[A]_0$, полагаем $d[B]/dt = 0$ и выражаем концентрацию B через концентрацию A:

$$[B] = \frac{2k_1}{k_{-1} + k_2} [A]^2. \quad (3.35)$$

Подставляем в первое уравнение

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]^2. \quad (3.36)$$

В этом случае сложная реакция (3.33) описывается кинетикой второго порядка с эффективной константой

$$k_{эф} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}. \quad (3.37)$$

3.4. Лимитирующая стадия сложного процесса.

Сложение кинетических сопротивлений

Рассмотрим снова реакцию (3.33). В случае $k_2 \ll k_{-1}$ из (3.37) получаем $k_{эф} = (k_1/k_{-1}) \cdot k_2 = K_1 \cdot k_2 = k_2'$, где K_1 — константа равновесия первой стадии реакции. Таким образом, скорость всей реакции определяется самой медленной стадией. Эта стадия в таком случае называется лимитирующей стадией процесса.

В промежуточном случае $k_{эф} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ и $1/k_{эф} = 1/k_1 + 1/k_2'$. Данное выражение похоже на закон сложения после-

довательно соединенных сопротивлений в электрической цепи. Такие соотношения характерны для стационарных последовательных реакций и выражают закон сложения кинетических сопротивлений.

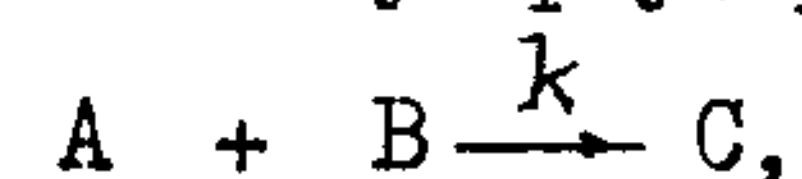
3.5. Реакции в сосуде переменного объема

Выше были рассмотрены реакции, протекающие в замкнутой системе при постоянном объеме и температуре. Однако в практике встречаются и другие ситуации. Объем может изменяться во времени по заданному закону – такая ситуация реализуется, например, в цилиндре двигателя внутреннего сгорания. Реакции могут проводиться при постоянном давлении – объем в этом случае изменяется, если реакция приводит к изменению числа молекул.

Для описания реакций в случае $V \neq const$ в определении скорости реакции (2) необходимо $d[A_i]/dt$ заменить на

$$w = - \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}, \quad (3.38)$$

где N_i – число молекул i -го типа в нашей системе. В случае $V = const$ это выражение совпадает с выражением (1.2). Например, рассмотрим бимолекулярную реакцию



текущую при постоянном давлении (в газовой фазе) (при $T = const$):

$$w \equiv - \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k[A][B] = k N_A N_B / V^2$$

Используем условие постоянного давления $p = p_0 = const$, закон сохранения массы $dN_A = dN_B = -dN_C$ и уравнение состояния идеального газа $p_0 V = N k T$. Так как $V_0 \sim N_A^0 + N_B^0$, $V \sim N_A + N_B + N_C = N_A + N_B^0 + N_C^0$, при начальных условиях $N_A^0 = N_B^0$, $N_C^0 = 0$ получим

$$V/V_0 = (N_A + N_A^0)/2N_A^0$$

и дифференциальное уравнение, описывающее эту реакцию,

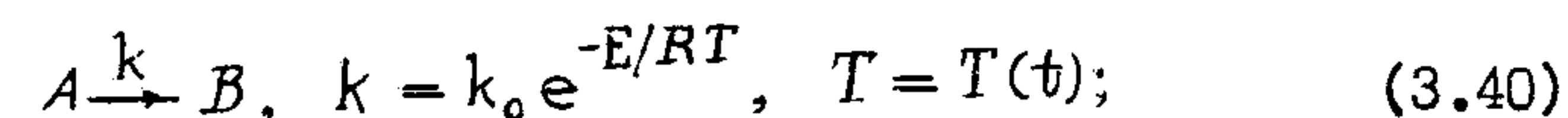
$$dN_A/dt = - \frac{k}{V_0} \frac{2N_A^2 N_A^0}{N_A + N_A^0}.$$

3.6. Неизотермические реакции

Рассмотрим теперь случай, когда температура реакционной смеси не остается постоянной во время протекания реакции. Причиной этого могут быть как условия нагрева (либо охлаждения) реагентов, так и тепло, выделяющееся при протекании самой реакции. Например, неизотермические условия бывают при инициировании реакции ударной волной, импульсом инфракрасного излучения, в процессах "заковки" продуктов реакции путем быстрого охлаждения реагентов. Рассмотрим случай, когда температура является заданной функцией времени и не зависит от протекания реакции:

$$T = T(t). \quad (3.39)$$

В этом случае все константы скорости уже являются функциями времени. Кинетическое уравнение допускает аналитическое решение только в простейших случаях. Для реакции первого порядка



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] = -k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} [A] = -k(t)[A]; \quad (3.41)$$

$$[A] = [A]_0 \exp \left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT(t)} dt \right). \quad (3.42)$$

Неизотермические реакции редко используются для определения элементарных констант, хотя есть случаи, когда эксперимент может быть поставлен при получении высоких температур в ударных трубах. Рассмотрение неизотермической кинетики необходимо также для описания уже упоминавшегося процесса химической "заковки".

Другая причина неизотермичности протекания химической реакции – тепло, выделяемое в самой реакции. При определенных условиях это может приводить к взрывному протеканию реакции.

3.7. Тепловой взрыв

К взрыву химических систем могут приводить два вида

нестабильностей. Первая связана с невозможностью установления баланса между отводом тепла из системы и теплом, выделяющимся при протекании реакции (тепловой взрыв). Вторая обусловлена невозможностью установления баланса между гибелью активных промежуточных частиц и их производством в цепной разветвленной реакции, что приводит к цепному разветвленному взрыву. Этот случай будет рассмотрен позднее. Ниже представлена предельно упрощенная картина теплового взрыва.

Пусть в сосуде, стенки которого поддерживаются при температуре T_0 , протекает экзотермическая реакция (необязательно элементарная), описываемая кинетикой n -го порядка:

$$w = k[A]^n, \quad (3.43)$$

где $[A]$ — концентрация реагента; k — эффективная константа; $k = k_0 e^{-E/RT}$; n — порядок реакции. Протекание реакции приводит к выделению тепла. Тепловая мощность реакции W_+ дается выражением

$$W_+ = VQw, \quad (3.44)$$

где Q — тепловой эффект реакции. Тепло, выделяемое в ходе реакции, отводится к стенкам реакционного сосуда. Распределение температуры по сосуду в зависимости от условий теплопередачи (теплопроводность, конвекция, принудительное перемешивание и т.д.) может быть различным. Для простоты примем такую модель: мощность, отводимая из газа на стенки реакционного сосуда, пропорциональна разности между некоторой "средней" температурой газа T и температурой стенок сосуда:

$$W_- = \alpha(T - T_0)$$

Будем считать, что эффективная константа скорости в выражении (3.43) определяется средней температурой газа T . Вид зависимости W_+ и W_- показан на рис. 12. Стационарная температура газа T определяется условием баланса тепловыделения и теплоотвода

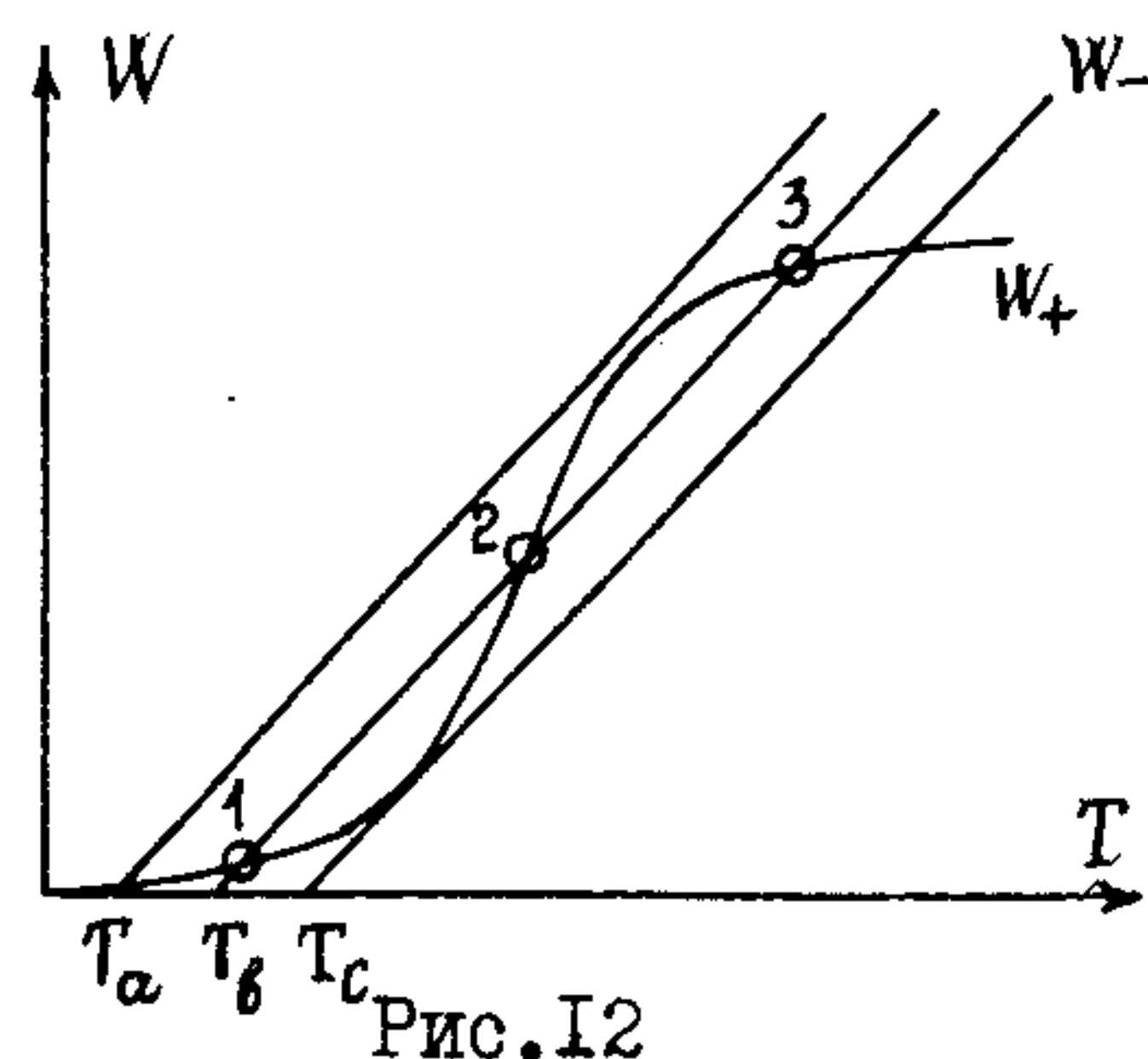


Рис. 12

$$W_+(T) = W_-(T). \quad (3.45)$$

Решения этого уравнения соответствуют пересечениям кривых $W_+(T)$ и $W_-(T)$ (см. рис. 12.).

Рассмотрим поведение системы по мере изменения температуры стенок реакционного сосуда T_0 . При температуре $T_0 = T_{0c}$ имеется одно стационарное решение, соответствующее небольшому (как будет видно позднее) перегреву газа в сосуде и стационарному протеканию реакции. При температуре $T_0 = T_c$ существуют уже три стационарных решения — 1, 2 и 3. Решения 1 и 3 устойчивы, решение 2 неустойчиво; решение 3 соответствует очень высоким температурам газа. Выше температуры T_c существует только высокотемпературное решение 3. Таким образом, при $T_0 = T_c$ стационарная температура газа очень высока, что приводит к быстрому взрывному протеканию реакции.

Аналогично рассматриваются случаи, когда изменяются размеры сосуда или коэффициент теплопередачи α при фиксированной температуре T_0 . Здесь также возможен скачкообразный переход от медленной реакции к взрыву. Найдем температуру воспламенения $T^* = T_c$. Она определяется условием касания двух кривых (см. рис. 12). К условию (3.45) необходимо добавить условие

$$\frac{dW_+(T)}{dT} = \frac{dW_-(T)}{dT}. \quad (3.46)$$

Из (3.45, 3.46) получаем

$$VQk(T)[A]^n = \alpha(T - T_0); \quad (3.47)$$

$$VQ \frac{dk}{dT} [A]^n = \alpha. \quad (3.48)$$

Поделив эти уравнения одно на другое, получим

$$k / (dk/dT) = T - T_0. \quad (3.49)$$

Используя аррениусовский вид для k , получим

$$RT^2/E = T - T_0. \quad (3.50)$$

Это квадратное уравнение имеет два решения, соответствующие

двум возможностям касания кривых (см. рис. I2). Используя условие малости

$$RT/E \ll 1, \quad (3.51)$$

получаем приближенно интересующее нас низкотемпературное решение, полагая в левой части (3.50) $T \approx T_0$:

$$T - T_0 \approx RT_0^2/E. \quad (3.52)$$

Величина $T - T_0$, определяемая этим выражением, дает предвзрывной разогрев. Температура взрыва T_0^* получается из (3.47) с учетом (3.52):

$$VQ[A]^n k(T_0^*) = \alpha RT_0^{*2}/E. \quad (3.53)$$

Из (3.50) и (3.52) приближенно получаем

$$E/RT \approx E/RT_0 + 1, \quad k \approx k_0 \cdot e \cdot e^{-E/RT_0}. \quad (3.54)$$

После ряда преобразований (3.53) с учетом (3.54) получаем

$$\ln \frac{[A]^n}{T_0^{*2}} = \frac{E}{RT_0^*} + C, \quad C = \ln \frac{\alpha R}{VQ k_0 e E}. \quad (3.55)$$

Выражение (3.55) определяет неявно температуру взрыва T_0^* при фиксированной концентрации вещества A .

О ц е н к а . Пусть энергия активации $E = 20$ ккал/моль, а условия таковы, что температура взрыва ≈ 500 К. Оценим предвзрывной разогрев

$$\Delta T = T - T_0 \approx RT_0^2/E = (RT_0/E) T_0 \approx T_0/20 = 25 \text{ К}.$$

Эта оценка оправдывает применимость приближения в формуле (3.52). Уравнение (3.55) легко решать методом последовательных приближений. Исходя из физической постановки задачи, вычисляется C в правой части (3.55). Левая часть зависит от температуры взрыва T_0^* слабо (логарифмически). Сначала можно взять произвольную температуру T_0^* , подставить в левую часть (3.55) и найти первое приближение для T_0^* , решив (3.55). Затем это решение подставляется в левую часть (3.55) и определяется следующее приближение и т.д. до достижения требуемой точности.

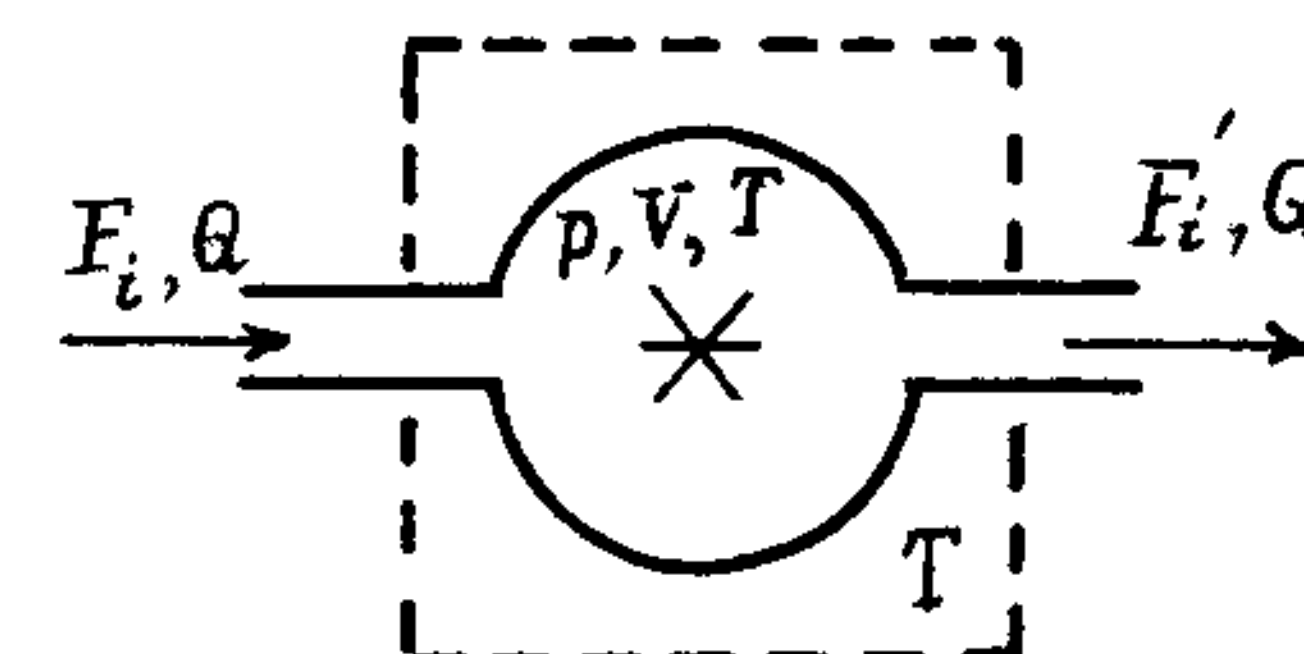
Глава 4. РЕАКЦИИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Выше были рассмотрены реакции, протекающие в замкнутых системах, т.е. в таких системах, которые не обмениваются веществом с окружающей средой. Рассмотрим теперь случай открытых систем, когда возможен материальный обмен с окружающим миром. Открытыми системами являются все биологические объекты от живых организмов до клетки.

Проточные реакторы, широко используемые в химической технологии, также являются открытыми системами. Математическое описание химических реакций в проточном реакторе в общем случае является довольно сложным. Необходимо учитывать протекание химических реакций и перенос тепла и вещества за счет теплопроводности, диффузии и конвекции. Однако среди всех проточных реакторов можно выделить два крайних случая – две идеализированные модели – изотермического реактора идеального перемешивания и идеального вытеснения.

4.1. Реактор идеального перемешивания

Реактором идеального перемешивания (рис. I3) называется проточный реактор, в котором распределение концентраций



всех частиц является однородным по объему реактора. Это может достигаться как быстрым перемешиванием за счет диффузии или конвекции, так и принудительным перемешиванием содержимого реактора.

Проточный реактор можно считать реактором идеального перемешивания

в случае, если время перемешивания намного меньше характерного времени протекания химической реакции.

Основные характеристики реактора и процесса таковы: V – объем реактора; T – температура; p – давление в реакторе; G, G' – входной и выходной объемные потоки ($\text{м}^3/\text{с}$); F_i, F_i' – входные и выходные потоки веществ (моль/с, молекул/с).

Для простоты описания в исследовательских реакторах идеа-

льного перемешивания и вытеснения условия выбираются таким образом, чтобы перепад давлений на входе и выходе был мал по сравнению с самим давлением: $\Delta p \ll p$, так что можно считать $p \approx const$. Входной и выходной объемные потоки в общем случае не равны: $Q \neq Q'$. Они равны только в случае, когда реакция идет без изменения числа частиц. Приблизительно можно считать также $Q = Q'$, если реакционная смесь сильно разбавлена инертным газом, а также для реакций в растворах.

Входные потоки и давление задаются условиями эксперимента, выходные потоки (и концентрации веществ внутри реактора) являются искомыми величинами. Для идеальных газов входные и выходные объемные потоки Q, Q' , суммарные потоки $F = \sum F_i$ и $F' = \sum F'_i$ и давление связаны соотношениями

$$pQ = FkT, \quad pQ' = F'kT. \quad (4.1)$$

Выходные потоки связаны с концентрациями веществ в реакторе и выходным объемным потоком

$$F'_i = Q' [A_i]. \quad (4.2)$$

Изменение числа частиц i -го сорта в реакторе обусловлено двумя причинами – протеканием химической реакции и обменом с окружающей средой:

$$\frac{dN_i}{dt} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{хим} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{обм} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{хим} + F_i - F'_i. \quad (4.3)$$

Рассмотрим случай, когда входные и выходные потоки равны, $Q = Q'$. При этом реактор идеального перемешивания описывается наиболее простым способом. Из уравнений (4.2, 4.3) получаем

$$V \frac{d[A_i]}{dt} = V \left(\frac{d[A_i]}{dt} \right)_{хим} + F_i - [A_i]Q \quad (4.4)$$

или

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \left(\frac{\partial [A_i]}{\partial t} \right)_{хим} - \frac{[A_i] - [A_i]^0}{\tau}, \quad (4.5)$$

где $\tau = V/Q$ – время вымывания реактора (или пребывания в реакторе); $[A_i]^0 = F_i/Q$ – стационарная концентрация вещества A_i , которая установилась бы, если бы не текла химическая реакция. Если химическая реакция не течет, $(\partial [A_i]/\partial t)_{хим} = 0$, то кинетика установления концентраций веществ в реакторе

экспоненциальна

$$[A_i] = [A_i]^0 - ([A_i]_{t=0} - [A_i]^0) e^{-t/\tau}$$

с характерным временем τ – временем вымывания реактора.

Таким образом, в этом случае ($Q = Q'$) очень легко преобразовать систему уравнений химической кинетики от статического (замкнутого) реактора к проточному реактору идеального перемешивания: необходимо в правой части каждого дифференциального уравнения добавить "релаксационный" член вида $-([A_i] - [A_i]^0)/\tau$.

Рассмотрим простейший случай – необратимую реакцию первого порядка в реакторе идеального перемешивания (рис. I4):

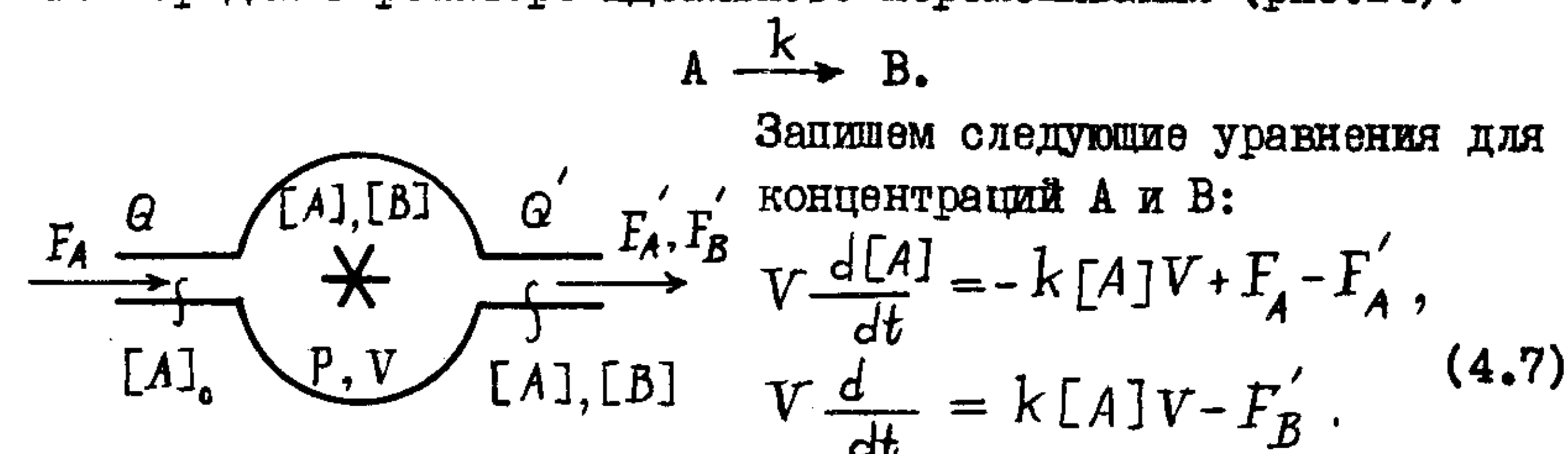


Рис. I4

Входной объемный поток находим из (4.1)

$$Q = F_A kT/p. \quad (4.8)$$

Сложив уравнения (4.7) и учитывая, что

$$[A] + [B] = p/kT = const, \quad (4.9)$$

получим

$$F_A = F'_A + F'_B. \quad (4.10)$$

Поскольку

$$pQ = F_A kT \quad \text{и} \quad pQ' = (F'_A + F'_B) kT,$$

получаем $Q = Q'$, как и следовало ожидать, так как рассматриваемая реакция идет без изменения числа частиц.

Из первого уравнения (4.7) получаем

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] - \frac{[A] - [A]^0}{\tau}, \quad (4.11)$$

где $[A]^0 = F_A/Q$, $\tau = V/Q$. Отметим, что $[A]^0$ равна концен-

трации вещества А во входном патрубке: $[A]^0 = [A]_0$.
Решение этого уравнения

$$[A] = [A]_{ст} + ([A]_{t=0} - [A]_{ст}) \exp(-(k + 1/\tau)t), \quad (4.12)$$

где

$$[A]_{ст} = [A]^0 / (1 + k\tau) \quad (4.13)$$

стационарная концентрация вещества А после установления стационарного режима работы реактора (может быть сразу найдена из уравнения (4.11), из условия $d[A]/dt = 0$).

Таким образом, процесс установления имеет экспоненциальный характер, показатель экспоненты равен сумме констант скорости реакции и обратного времени вымывания и не зависит от начальных условий. Стационарная концентрация реагентов определяется выражением (4.13) и условием

$$[A] + [B] = [A]^0 \quad (4.14)$$

и также не зависит от начальных условий.

Кинетика установления показана на рис. 15.

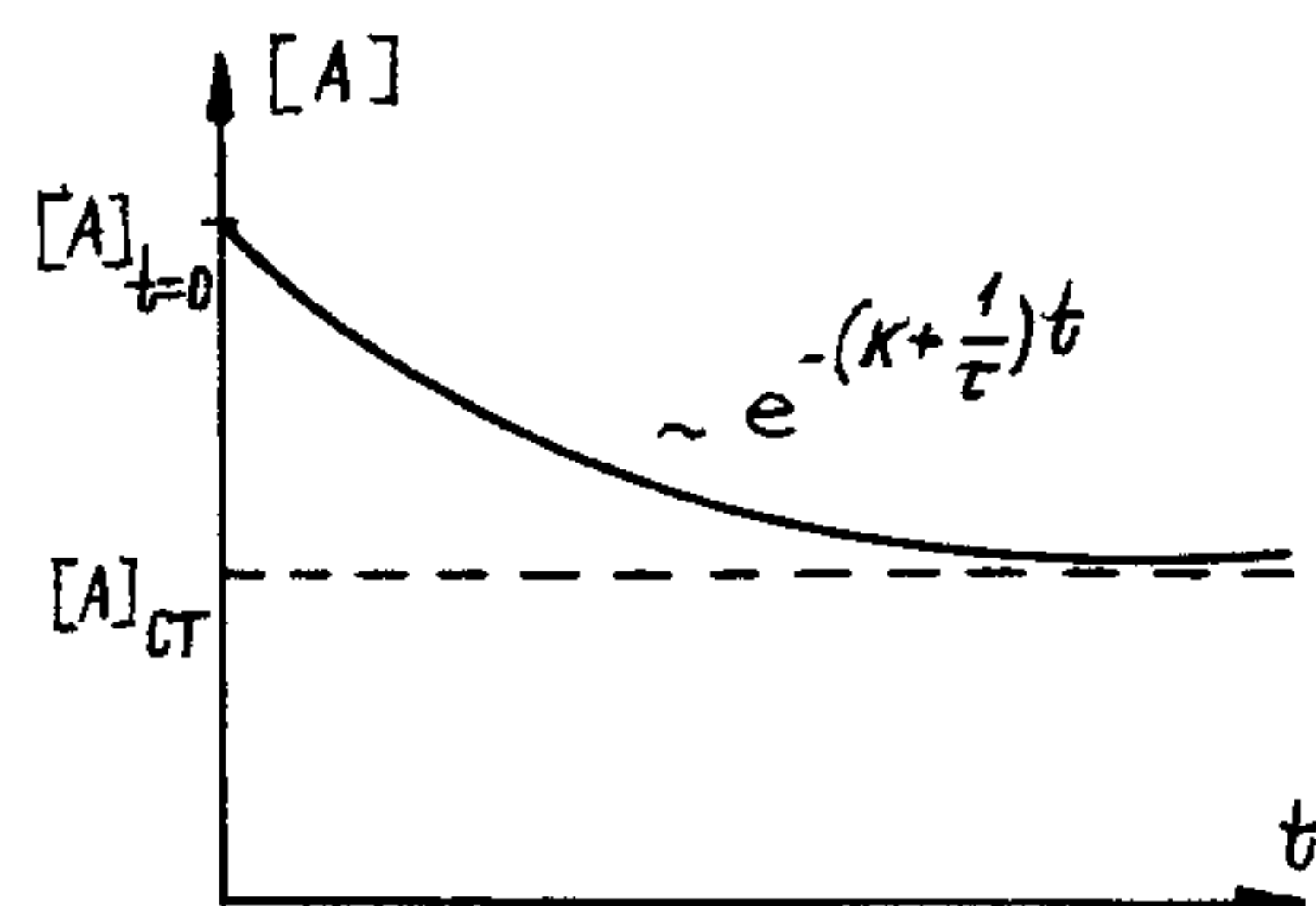


Рис.15

Измеряя зависимость стационарной концентрации от времени пребывания в реакторе τ , можно определить константу скорости по наклону зависимости $[A]^0/[A]_{ст}$ от τ

$$[A]^0/[A]_{ст} = 1 + k\tau. \quad (4.15)$$

График этой зависимости представлен на рис.16.

Сложнее описывать протекание реакций, идущих с изменением числа молекул. В этом случае $Q \neq Q'$ и время пребывания молекул в реакторе зависит от глубины превращения. Для примера рассмотрим реакцию распада, протекающую в реакторе идеального

перемешивания,



В этом случае можно было бы также записать три уравнения для концентраций реагента А и продуктов В и С. Однако некоторые соотношения видны непосредственно из стехиометрического уравнения реакции (4.16):

1. Концентрации продуктов В и С равны:

$$[B] = [C]. \quad (4.17)$$

2. Используем закон сохранения вещества

$$m_A [A]_0 Q = (m_A [A] + m_B [B] + m_C [C]) Q', \quad (4.18)$$

поскольку $m_A = m_B + m_C$ и $[B] = [C]$, откуда получаем

$$[A]_0 Q = ([A] + [C]) Q'. \quad (4.19)$$

Здесь $[A]_0 = F_A/Q$ — концентрация исходного вещества А во входном патрубке реактора.

3. Условие постоянства давления

$$[A]_0 kT = ([A] + [B] + [C]) kT \quad (4.20)$$

дает

$$[C] = ([A]_0 - [A])/2. \quad (4.21)$$

4. И наконец, последнее условие — уравнение для концентрации вещества А

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + [A]_0 Q - [A] Q'. \quad (4.22)$$

В установившемся режиме $d[A]/dt = 0$. Определяя x — степень разложения вещества А —

$$x = \frac{[A]_0 Q - [A] Q'}{[A]_0 Q}, \quad (4.23)$$

из выражений (4.19), (4.21)–(4.23) после несложных преобразований получим

$$\frac{1+x}{1-x} \cdot x = \frac{kV}{Q} = \frac{kV}{F_A} [A]_0 = \frac{kV}{F_A} \frac{P}{kT}. \quad (4.24)$$

Это выражение, связывающее степень разложения вещества с заданными условиями эксперимента и константой скорости реакции,

является решением данной задачи.

4.2. Реактор идеального вытеснения

Другим предельным случаем является реактор идеального вытеснения. Предполагается, что каждый объем потока реагирующей смеси перемещается без перемешивания и его можно рассматривать как замкнутую систему (в общем случае – переменного объема). Таким образом, предполагается, что если в момент времени t_1 некоторые молекулы находились в объеме V_1 , то в момент времени t_2 оставшиеся молекулы и все продукты их превращения находятся в объеме V_2 (рис. I7).

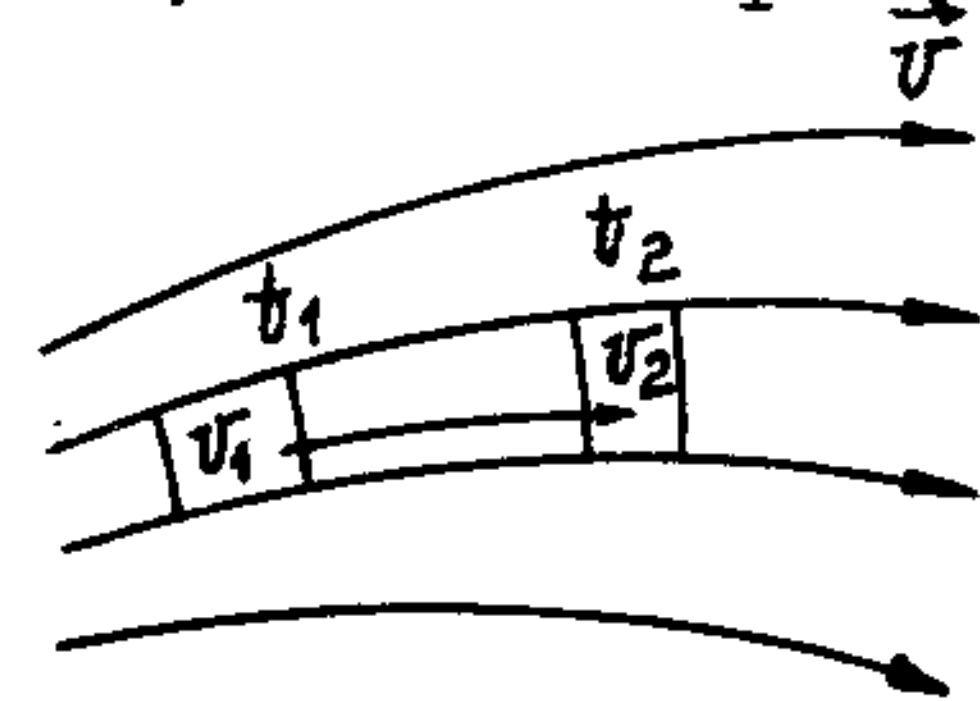


Рис. I7

Для концентрации любого вещества имеем

$$\frac{\partial [A_i]}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = \left(\frac{\partial [A_i]}{\partial t} \right)_{\text{хим}}, \quad (4.25)$$

где \vec{j}_i – плотность потока i -го вещества. В ламинарном потоке \vec{j}_i складывается из двух частей – конвективного и диффузионного потока:

$$\vec{j}_i = [A_i] \vec{v} - D \nabla [A_i]. \quad (4.26)$$

Приближение реактора идеального вытеснения заключается в пренебрежении диффузионным членом в (4.26). В этом случае

$$\frac{\partial [A_i]}{\partial t} + \text{div}([A_i] \cdot \vec{v}) = \left(\frac{\partial [A_i]}{\partial t} \right)_{\text{хим}}, \quad (4.27)$$

где правая часть имеет такой же вид, как и для реакции в статической системе. Простейший реактор идеального вытеснения – трубка постоянного сечения (рис. I8). При этом предполагается, что все переменные – концентрации веществ и скорость потока – постоянны в каждом фиксированном сечении трубы и зависят только от одной координаты x . Уравнения (4.27) в этом случае имеют следующий вид:

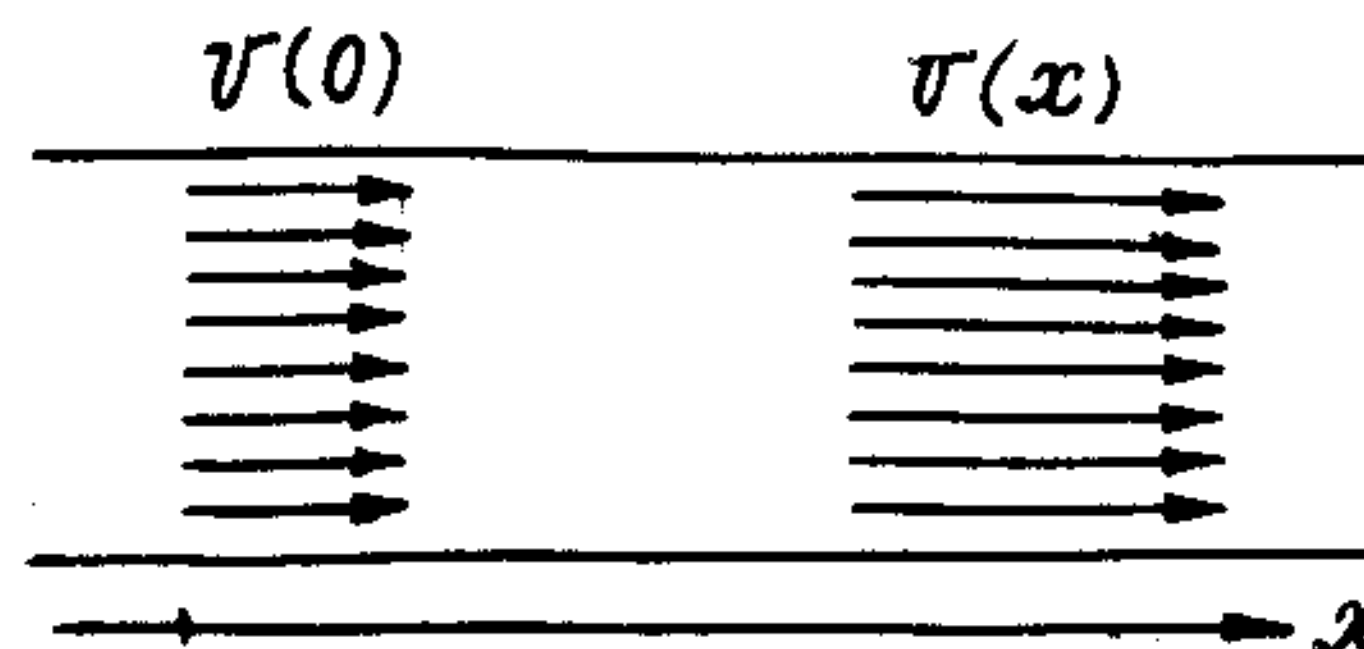


Рис. I8

$$\frac{\partial [A_i]}{\partial t} + v(x) \frac{\partial [A_i]}{\partial x} + [A_i] \frac{\partial v}{\partial x} = \left(\frac{\partial [A_i]}{\partial t} \right)_{\text{хим}}, \quad (4.28)$$

Мы будем рассматривать только стационарный режим реактора, так что $\partial [A_i] / \partial t = 0$. Если элементарный объем по ходу реакции не изменяется (это может быть в случае, когда реакция идет без изменения числа частиц, а также приближенно выполняется при разбавлении инертным газом и для реакций в растворе), то скорость потока постоянна: $\partial v / \partial x = 0$. Тогда

$$v \frac{d[A_i]}{dx} = \left(\frac{\partial [A_i]}{\partial t} \right)_{\text{хим}}, \quad (4.29)$$

и уравнения химической реакции в этом случае тождественны уравнениям в статической системе, если заменить время на координату

$$t = x/v. \quad (4.30)$$

Пример. Реакция изомеризации



1. Запишем условие постоянства давления по длине трубы

$$([A] + [B]) kT = p = \text{const}. \quad (4.32)$$

Отсюда $[A] + [B] = \text{const}$.

2. Уравнения (4.28) в этом случае дают ($\partial / \partial t = 0$)

$$\frac{d([A]v)}{dt} = -k[A], \quad (4.33)$$

$$\frac{d([B]v)}{dt} = k[A].$$

Сложив уравнения, получим

$$([A] + [B]) v = \text{const}. \quad (4.34)$$

Учитывая (4.32), получим $v = \text{const}$, что и следовало ожидать, так как реакция (4.31) протекает без изменения числа молекул. Из первого уравнения (4.33) получаем

$$[A] = [A]_0 \exp\left(-\frac{kx}{v}\right). \quad (4.35)$$

Более сложным является случай, когда реакция течет с изменением числа молекул. При фиксированном давлении это приводит

к изменению объема по ходу реакции и, следовательно, к изменению скорости по длине трубки. Рассмотрим, например, реакцию димеризации в реакторе идеального вытеснения:



В этом случае можно записать уравнения как для концентрации А, так и для концентрации В, однако можно сразу использовать закон сохранения вещества, очевидный из стехиометрического уравнения реакции (4.36).

1. Закон сохранения вещества

$$S(m_A[A] + m_B[B])v = \text{const}, \quad (4.37)$$

но $m_B = 2m_A$, $S = \text{const}$, следовательно,

$$([A] + 2[B])v = ([A]_0 + 2[B]_0)v_0 = \text{const}. \quad (4.38)$$

2. Условие постоянства давления

$$[A] + [B] = \text{const} = [A]_0. \quad (4.39)$$

3. Уравнение химической реакции

$$v \frac{d[A]}{dt} + [A] \frac{dv}{dx} = -2k[A]^2.$$

Обозначив отношение концентрации димеров к концентрации мономеров за $y = [B] / [A]$, после несложных преобразований получим

$$\int_0^y \left(\frac{1+y}{1+2y} \right)^2 dy = \frac{k[A]_0}{v_0} x. \quad (4.41)$$

Глава 5. МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

5.1. Теория столкновений

Выше рассматривались вопросы, связанные с формальной кинетикой химических реакций. Нашей задачей было записать и решить систему дифференциальных кинетических уравнений и ис-

следовать решение применительно к данным условиям. Для учета химического превращения использовался закон действующих масс, причем константы скорости считались заданными параметрами. Теперь наша задача состоит в том, чтобы рассчитать константу скорости элементарной химической реакции. Для этого необходимо понимать механизм элементарного химического превращения.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



Для нахождения константы скорости этой реакции необходимо решить полную квантово-механическую задачу о движении всех ядер и электронов, содержащихся в этих молекулах. Данная задача является очень сложной даже для простейших систем. Однако из-за большого различия в массах ядер и электронов она может быть существенно упрощена с помощью так называемого адиабатического приближения (приближения Борна - Оппенгеймера). Это приближение строится в два этапа:

1. Положения ядер считаются фиксированными, находится энергия системы, зависящая от координат ядер как от параметров: $\mathcal{U}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$.

2. Движение ядер в потенциале $\mathcal{U}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ может рассматриваться как квантово-механически, так и классически.

5.2. Поверхность потенциальной энергии

Рассмотрим подробнее структуру потенциала $\mathcal{U}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$. Так как трансляция (перенос системы в пространстве как целого) и поворот не изменяют суммарной энергии, \mathcal{U} зависит реально от $3N - 6$ координат и может быть представлена в виде поверхности в $3N - 5$ -мерном пространстве (поверхность потенциальной энергии - ППЭ).

Пусть в реакции участвуют только три атома



причем для простоты рассмотрим случай, когда они расположены вдоль одной линии (коллинеарное столкновение). Тогда энергия взаимодействия зависит от двух переменных и может быть представлена поверхностью в трехмерном пространстве $\mathcal{U}, R_{AB}, R_{BC}$,

которая задается уравнением $U = U(R_{AB}, R_{BC})$.

Рассмотрим поведение ПЭ при больших расстояниях R_{AB} , когда атом А находится далеко от молекулы ВС. В этом случае они не взаимодействуют, а энергия зависит только от междядерного расстояния в молекуле ВС и совпадает (с точностью до энергии атома А) с энергией двухатомной молекулы ВС $U_{BC}(R_{BC})$:

$$U(R_{AB}, R_{BC}) \xrightarrow{R_{AB} \rightarrow \infty} U_{BC}(R_{BC}) + E_A. \quad (5.2)$$

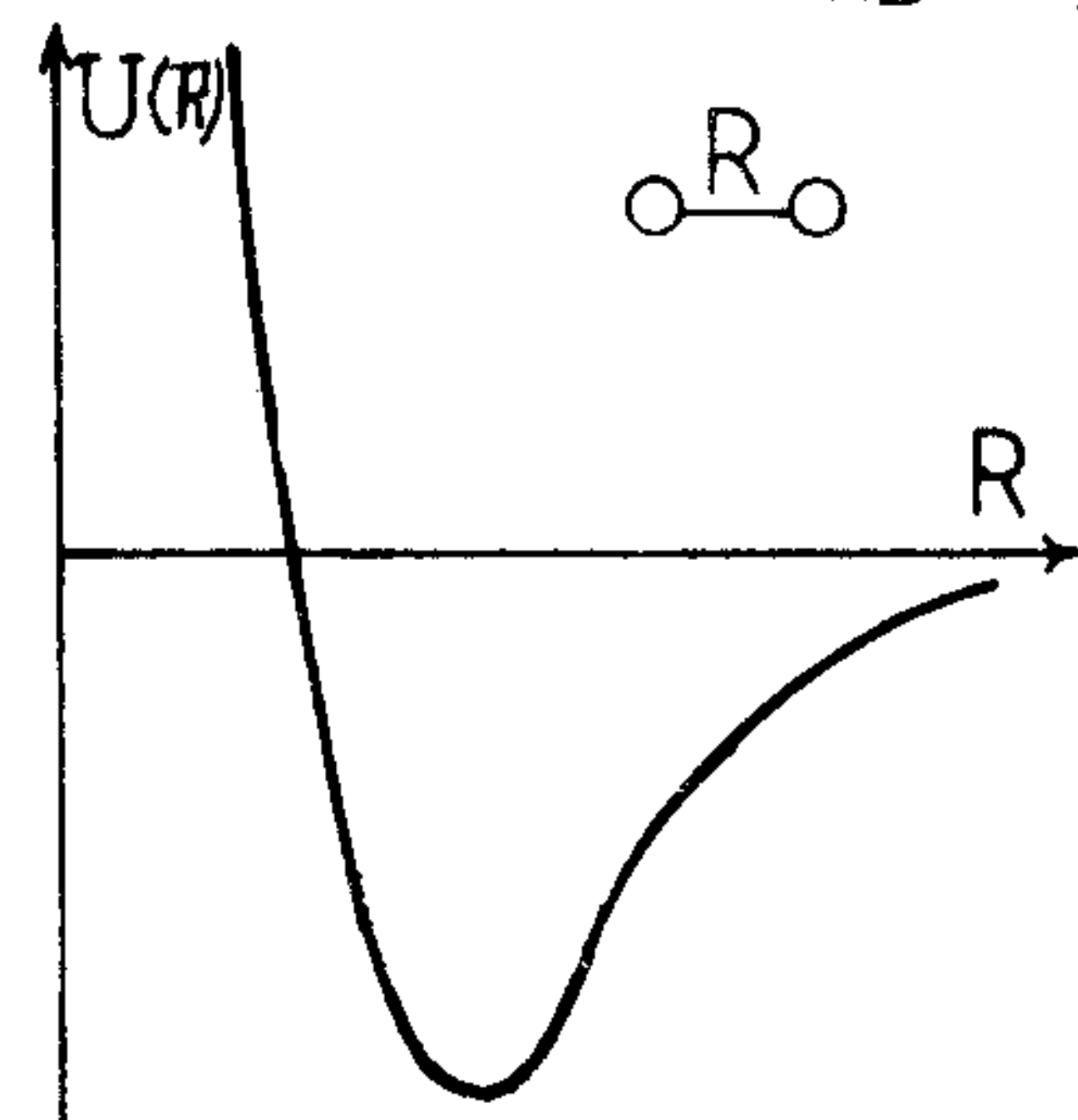


Рис.19

Типичный вид зависимости энергии двухатомной молекулы от междядерного расстояния показан на рис.19. Электронная волновая функция при этом может быть представлена в виде произведения волновой функции атома А и молекул ВС:

$$\psi = \psi_A \psi_{BC} \quad \text{при } R_{AB} \rightarrow \infty. \quad (5.3)$$

Такая картина (см. рис.19) соответствует сечению нашей ПЭ плоскостью, параллельной осям U и R_{BC} при больших расстояниях R_{AB} . Аналогично можно рассмотреть сечение поверхности потенциальной энергии плоскостью, параллельной осям U и R_{AB} при больших расстояниях R_{BC} , что соответствует сильно удаленным продуктам реакции АВ и С. Волновая функция в этом случае

$$\psi = \psi_{AB} \psi_C \quad \text{при } R_{BC} \rightarrow \infty. \quad (5.4)$$

Что будет по мере приближения этой секущей плоскости к началу координат, т.е. по мере уменьшения расстояния R_{AB} ? Если атом А и молекула ВС "не желают" вступать в химическую реакцию, то перекрывание электронных облаков приведет к отталкиванию реагентов, иначе говоря, к повышению энергии системы: кривая будет смещаться вверх (при этом ее форма будет изменяться). То же самое можно нарисовать и для продуктов реакции АВ + С. Так мы получим два пересекающихся "лотка".

Попытка изобразить это показана на рис.20.

Возможность протекания химической реакции может быть опи-

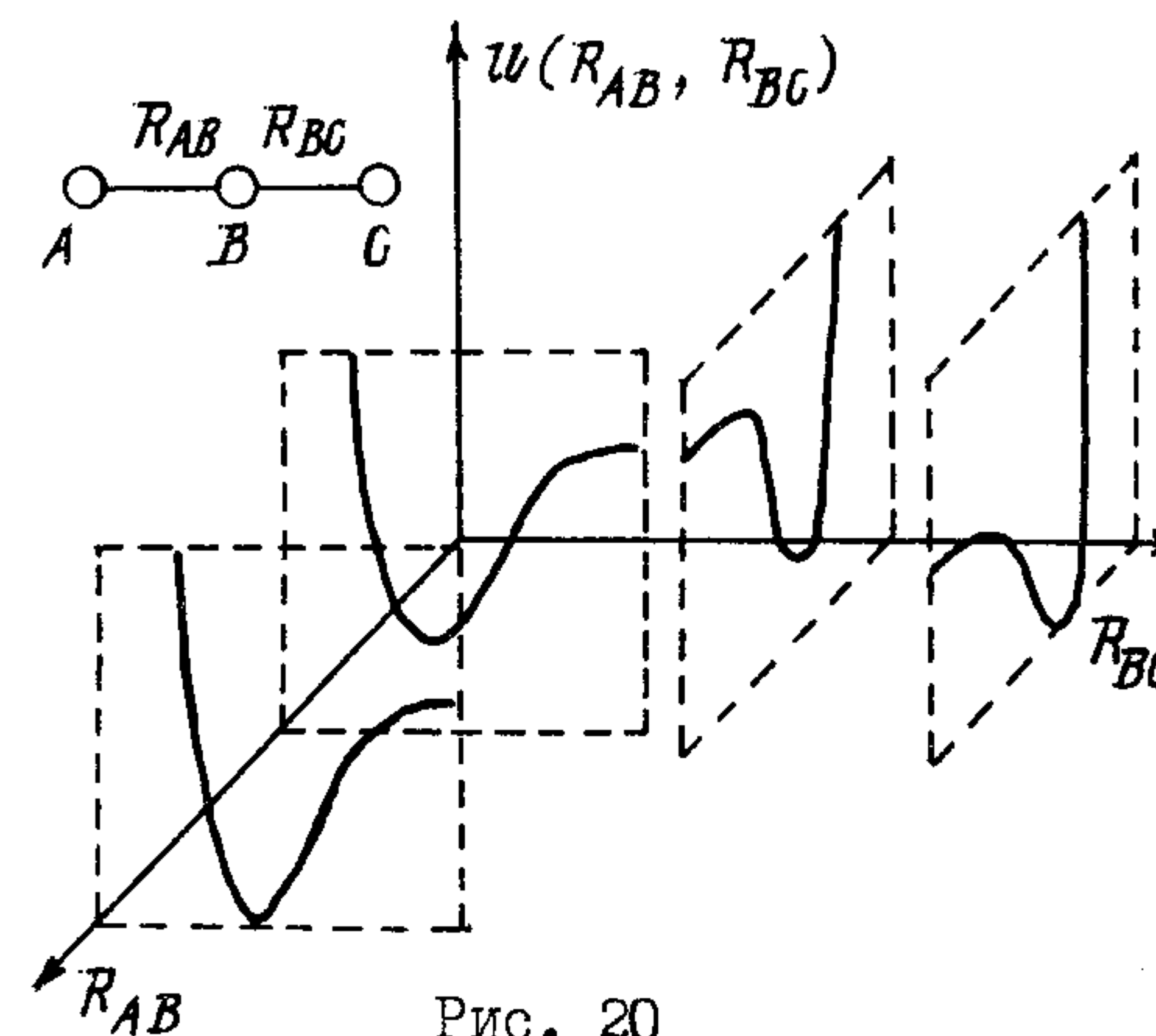


Рис. 20

функция такого вида приводит к тому, что пересечение поверхностей (см. рис.20) заменяется на квазипересечение и получаются две поверхности потенциальной энергии – нижняя и верхняя, причем на нижней поверхности "на память" о квазипересечении остается некоторое возвышение в области $R_{AB} \sim R_{BC}$. Верхняя поверхность соответствует некоторому электронно-возбужденному состоянию системы трех атомов АВС. Интересующую нас

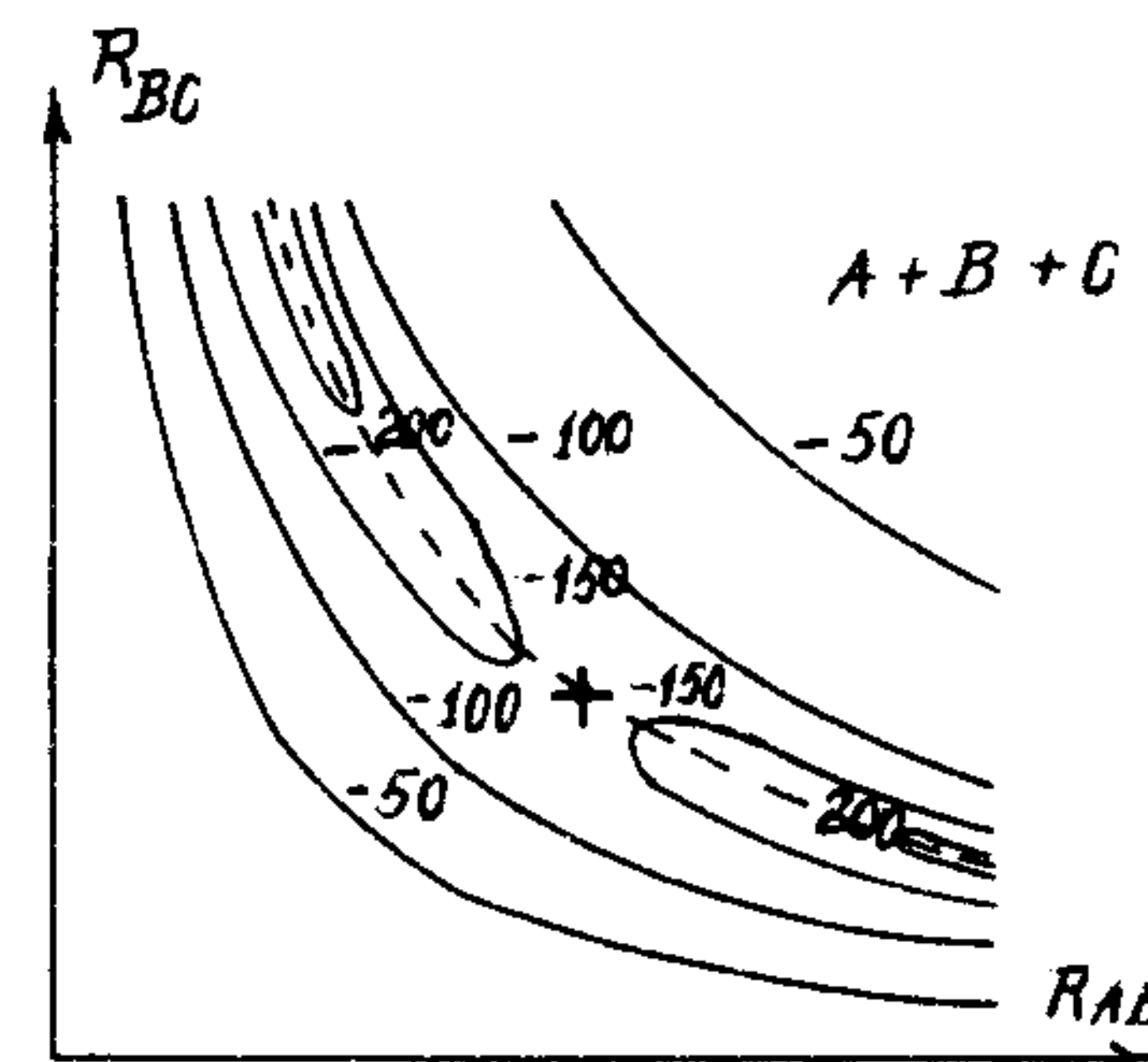


Рис. 21

нижнюю поверхность удобно изображать линиями равной энергии, точно так же, как на географических картах изображаются горы и впадины. Типичный вид ПЭ для коллинеарного столкновения атома с двухатомной молекулой показан на рис. 21. Химическая реакция – это переход из области больших R_{AB} в область больших R_{BC} , т.е. из "долины исходных веществ" в "долину продуктов" реакции. Существует множество путей, по которым можно перейти из долины исходных веществ в долину продуктов, но среди них есть один, наиболее экономичный с точки зрения энергии. Этот путь помечен на рис.21 пунктиром. Обозначим длину вдоль этого пути q и назовем ее координатой реакции. Зависимость энергии от координаты реакции показана на рис.22. Вершина барьера

сана приближенно линейной суперпозицией двух волновых функций (5.3, 5.4):

$$\psi = C_1 \psi_A \psi_{BC} + C_2 \psi_{AB} \psi_C. \quad (5.5)$$

Коэффициенты C_1 и C_2 зависят от междядерных расстояний, при $R_{AB} \rightarrow \infty$ $C_1 \rightarrow 1$, $C_2 \rightarrow 0$, при $R_{BC} \rightarrow \infty$ $C_2 \rightarrow 1$, $C_1 \rightarrow 0$, при $R_{AB} \sim R_{BC}$; коэффициенты C_1 и C_2 сравнимы по величине. Волновая

Химическая реакция – это переход из области больших R_{AB} в область больших R_{BC} , т.е. из "долины исходных веществ" в "долину продуктов" реакции. Существует множество путей, по которым можно перейти из долины исходных веществ в долину продуктов, но среди них есть один, наиболее экономичный с точки зрения энергии. Этот путь помечен на рис.21 пунктиром. Обозначим длину вдоль этого пути q и назовем ее координатой реакции. Зависимость энергии от координаты реакции показана на рис.22. Вершина барьера

соответствует точке перевала (см. рис.21, помечено знаком "+").

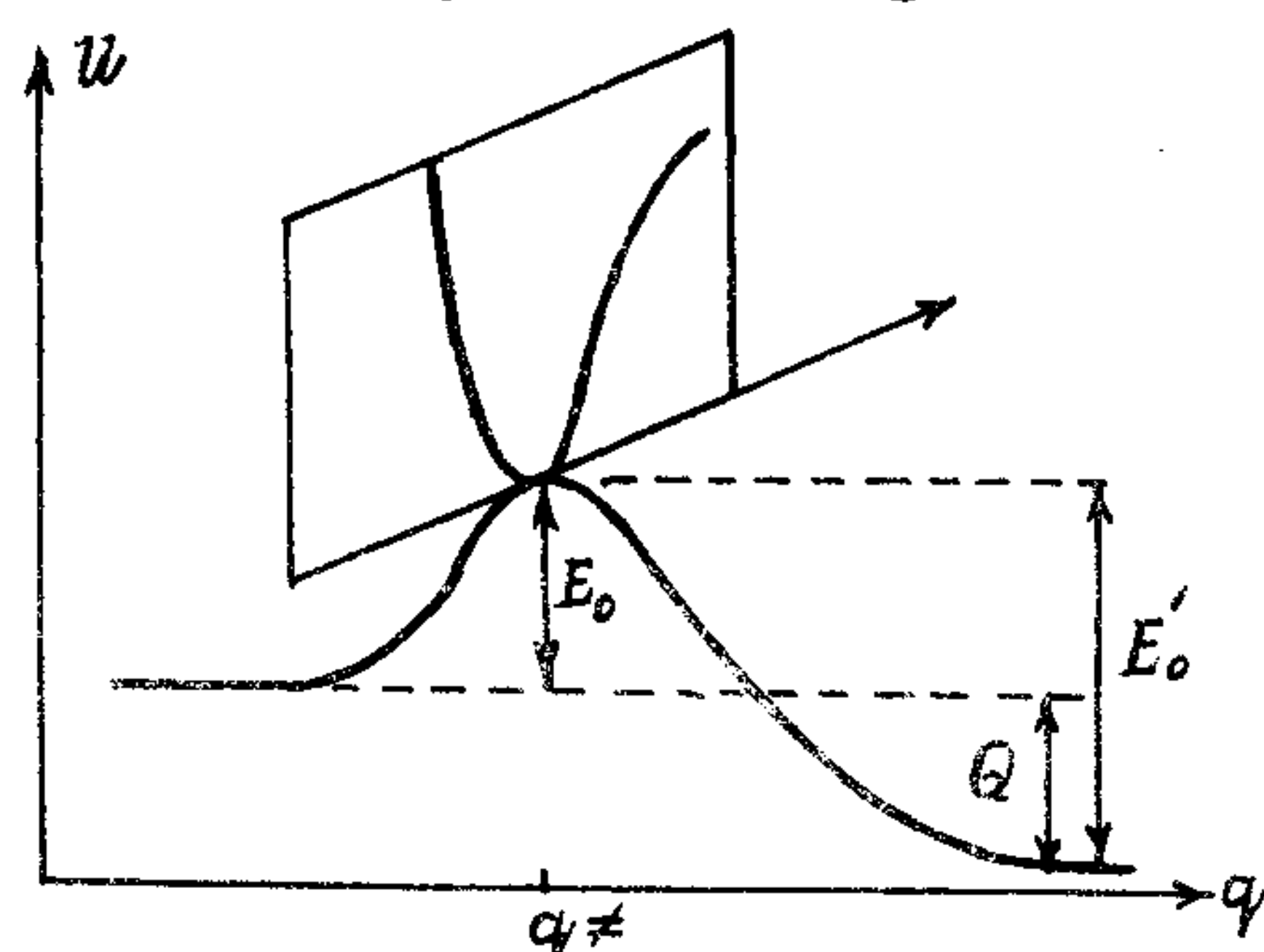


Рис.22

Если от точки перевала сместиться перпендикулярно координате реакции, то это будет приводить к повышению энергии, как показано на рис.22.

Итак, на зависимости энергии от координаты реакции имеется барьер, который называется активационным барьером. (Для некоторых реакций, таких как реакции рекомбинации радикалов или сильно экзоэргических бимолекулярных реакций, барьер может отсутствовать, $E_0 = 0$.)

Для обратной реакции высота барьера отличается на величину теплового эффекта реакции

$$E'_0 = E_0 + Q. \quad (5.6)$$

Реакция возможна, если энергия реагентов превышает высоту активационного барьера. Это утверждение справедливо, конечно, только при классическом рассмотрении движения ядер.

Оценим правомерность применения классических представлений. Для частицы массой $m = 40$, движущейся с тепловой скоростью $u \approx 4 \cdot 10^4$ см/с, длина волны де Бройля $\lambda \sim h/mu \sim 0,2 \text{ \AA}$.

Таким образом, дебройлевская длина волны существенно меньше характерного масштаба, на котором происходит изменение потенциала ($\sim 1 \text{ \AA}$), так что описание процесса в рамках классической механики является неплохим приближением для не слишком легких атомов.

Теперь мы имеем качественное представление о виде поверхности потенциальной энергии для бимолекулярной реакции. Реакция может протекать лишь в случае, если энергия реагентов превосходит высоту активационного барьера E_0 . Иными словами, сечение реакции отлично от нуля лишь при энергиях, больших E_0 . Однако поведение сечения при энергиях $> E_0$ определяется структурой всей поверхности потенциальной энергии, а не только высотой барьера. Некоторые простейшие результаты могут быть получены при рассмотрении модельных зависимостей $\sigma(E)$ с ис-

пользованием формулы, связывающей зависимость сечения реакции от энергии с константой скорости (выражение (1.30)).

5.3. Модель линии центров

Рассмотрим следующую модель. Будем считать, что сечение зависит только от относительной поступательной энергии реагентов E_t . Реагирующие молекулы рассматриваются как шары радиуса R_A и R_B . Считается, что реакция протекает только в том случае, если кинетическая энергия, соответствующая компоненте скорости, направленной вдоль линии, соединяющей центры шаров (т.е. перпендикулярной их поверхности) превосходит E_0 . Таким образом, условие протекания реакции таково:

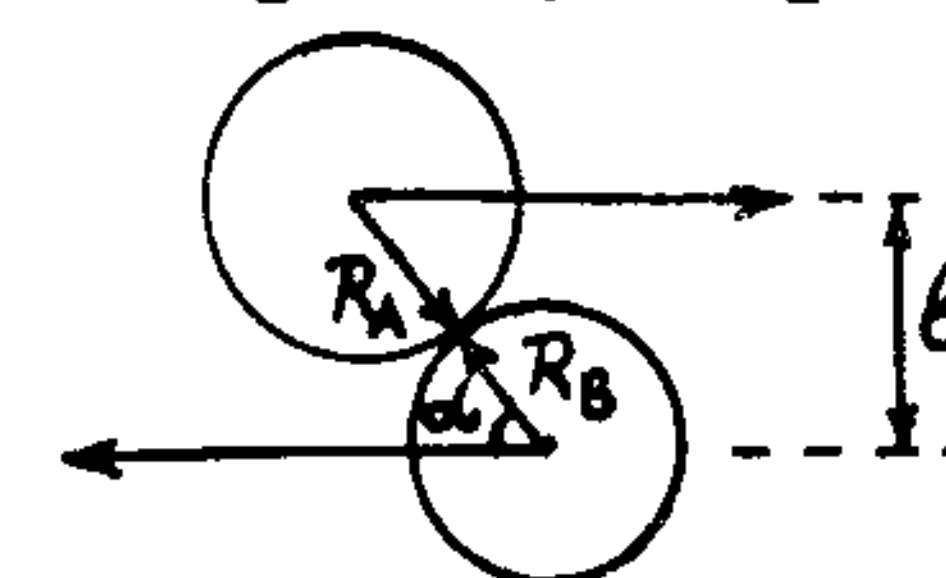


Рис.22

шаров (т.е. перпендикулярной их поверхности) превосходит E_0 . Таким образом, условие протекания реакции таково:

$$E_{\perp} \geq E_0, \quad (5.7)$$

где $E_{\perp} = \mu(u \cos \alpha)^2/2 = E_t \cos^2 \alpha$. При данной относительной энергии E_t максимальный прицельный параметр b_{\max} , при котором выполняется условие (5.7), находится из условия $E_{\perp} = E_0$. Отсюда получаем $\cos^2 \alpha_m = E_0/E_t$. Сечение реакции $\pi b_{\max}^2 = \pi R^2 \sin^2 \alpha_m = \pi R^2 (1 - E_0/E_t)$, где $R = R_A + R_B$. Итак, эта модель дает для сечения следующую зависимость от поступательной энергии реагентов:

$$\sigma(E_t) = \begin{cases} 0 & E_t \leq E_0, \\ \pi R^2 (1 - \frac{E_0}{E_t}) & \text{при } E_t > E_0. \end{cases} \quad (5.8)$$

Вид этой зависимости показан на рис.23. Чтобы найти константу скорости, подставим $\sigma(E_t)$ в формулу (1.30):

$$k(T) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \int_0^{\infty} \sigma(E_t) e^{-E_t/kT} \frac{E_t dE_t}{(kT)^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \int_{E_0}^{\infty} \pi R^2 (1 - \frac{E_0}{E_t}) e^{-E_t/kT} \frac{E_t dE_t}{(kT)^2}. \quad (5.9)$$

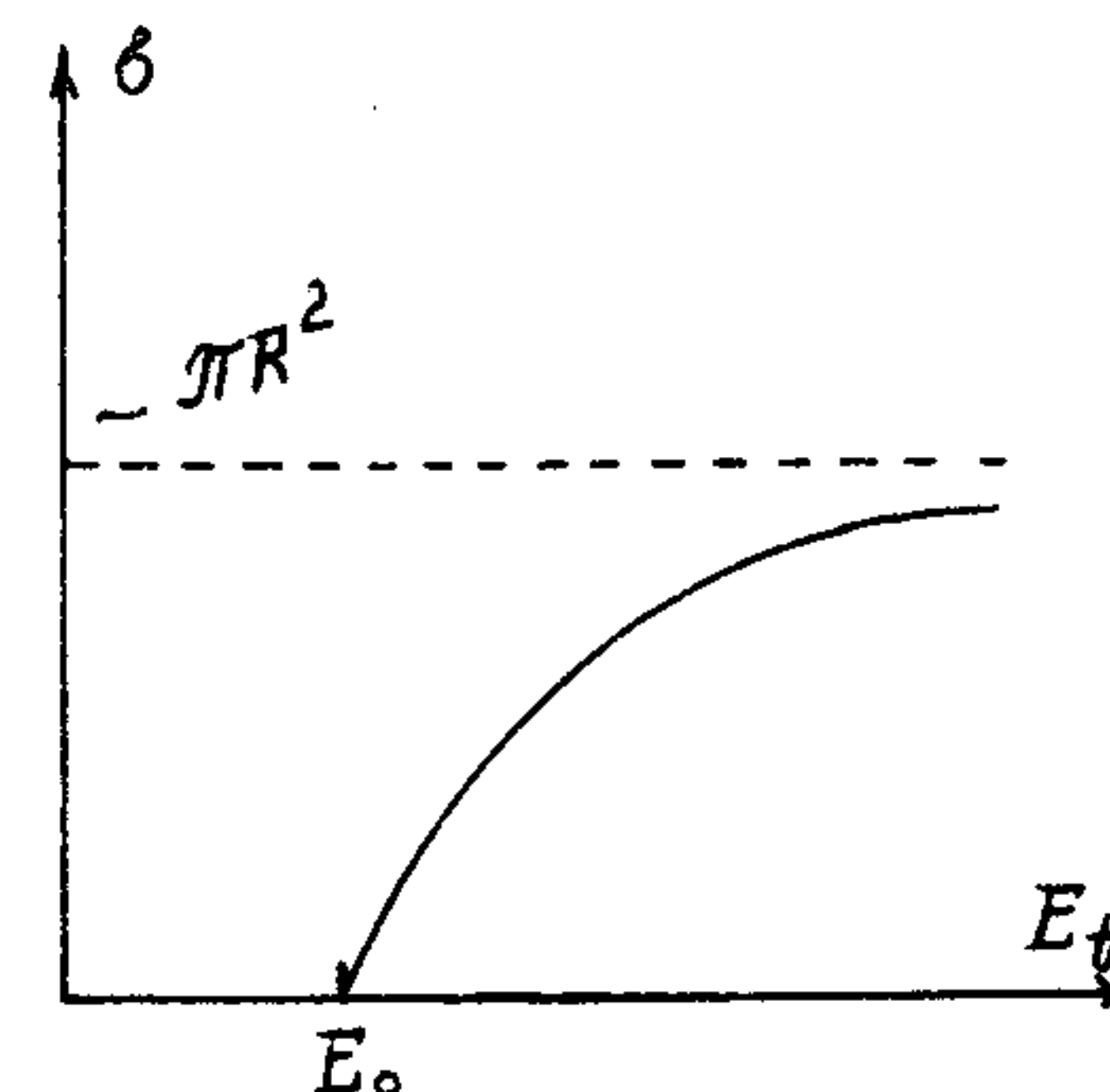


Рис.23

Переходя к новой переменной интегрирования

$$\xi = (E_t - E_0) / kT, \quad (5.10)$$

получим

$$k(T) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi R^2 e^{-E_0/kT} \int_0^\infty \xi e^{-\xi} d\xi = \pi R^2 u e^{-E_0/kT} \delta_0 u e^{-E_0/kT}, \quad (5.11)$$

где $u = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ — средняя относительная скорость молекул;
 $\delta_0 = \pi R^2 = \pi(R_A + R_B)^2$ — геометрическое сечение столкновений; E_0 — высота активационного барьера.

Обозначая

$$\delta_0 u = Z_0 \text{ — фактор двойных столкновений,} \quad (5.12)$$

получим

$$k(T) = Z_0(T) e^{-E_0/kT} \quad (5.13)$$

Если концентрация молекул А есть $[A]$, а молекул В — $[B]$, тогда $Z_0[A][B]$ — число столкновений между молекулами А и В в единице объема в единицу времени. Для типичных величин $\delta_0 \sim (4-10) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $u \sim 5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ (при 300 К), $Z_0 \sim (2-5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

Эта модель предсказывает для константы скорости вид, очень близкий к аррениусовскому, и для предэкспонента величину, равную числу газокинетических столкновений. Это связано с тем, что в модели принято все столкновения считать эквивалентными. С геометрической точки зрения далеко не каждое столкновение благоприятно для протекания реакции. Например, в реакции атома с двухатомной молекулой наиболее благоприятны, как правило, линейные столкновения. В простейшей теории столкновений это учитывается введением так называемого стерического множителя $P \leq 1$, который в рамках этой теории не рассчитывается. Сравнение экспериментально наблюдаемых предэкспонентов с числом двойных столкновений показывает, что стерический множитель может быть в пределах $1 \gg P \gg 10^{-5}$. Таким образом, теория столкновений в своем простейшем варианте для бимолекулярных реакций предсказывает:

а) аррениусовскую зависимость $k(T) = A e^{-E_0/kT}$;

б) максимальное значение предэкспонента

$$A = P Z_0 \leq Z_0 \sim (2-5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с},$$

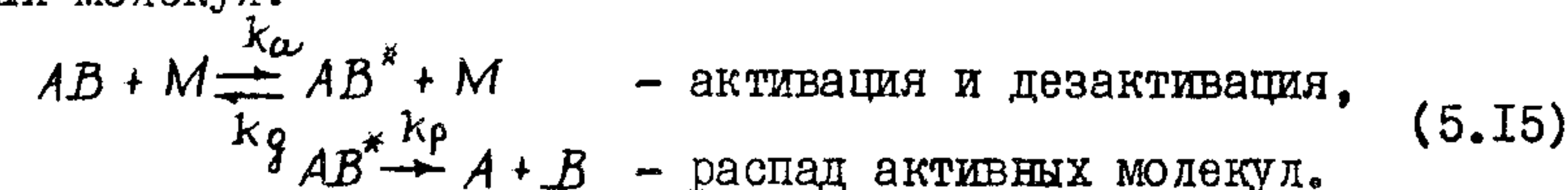
однако, не может дать стерического множителя.

5.4. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана

Посмотрим, что могут дать простейшие модельные представления для описания мономолекулярных реакций. В качестве примера рассмотрим реакцию разрыва молекулы по некоторой связи:



Для осуществления данного процесса необходимо, чтобы на этой связи сконцентрировалась энергия, превосходящая энергию связи D_{AB} . Даже если полная энергия молекулы больше энергии диссоциации D_{AB} (такие молекулы называются активными), она не распадается сразу, так как требуется некоторое время, чтобы нужная энергия оказалась на нужной связи. Поскольку $D_{AB} \gg kT$, активное состояние молекулы является маловероятным и процесс распада можно разбить на две стадии — процессы активации и дезактивации молекул при столкновениях и процесс распада активных молекул:



Знаком "X" помечены активные молекулы, т.е. молекулы, внутренняя энергия которых превосходит энергию разрыва связи D_{AB} . Скорость распада активных молекул зависит от внутренней энергии активной молекулы. Однако для выяснения качественных закономерностей мономолекулярного распада можно в первом приближении принять, что k_p одинакова для всех активных молекул (в рамках такого приближения схема процесса (5.15) называется схемой Линдемана). Применяя условие квазистационарности концентрации активных молекул

$$0 = \frac{d[AB^*]}{dt} = k_a[AB][M] - (k_g[M] + k_p)[AB^*], \quad (5.16)$$

для скорости процесса получим

$$\begin{aligned} w &= - \frac{d[AB]}{dt} = k_a[AB][M] - k_g[AB^*][M] = \\ &= \frac{k_a k_p [M]}{k_g [M] + k_p} [AB] = k_{\text{эфф}} [AB]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Из этого выражения следует, что эффективная константа скорости

зависит от давления (рис.24)

$$k_{эфф} = \frac{k_a k_p [M]}{k_g [M] + k_p} \quad (5.18)$$

1. Случай низких давлений. При малых давлениях, $[M] \ll k_p/k_g$,

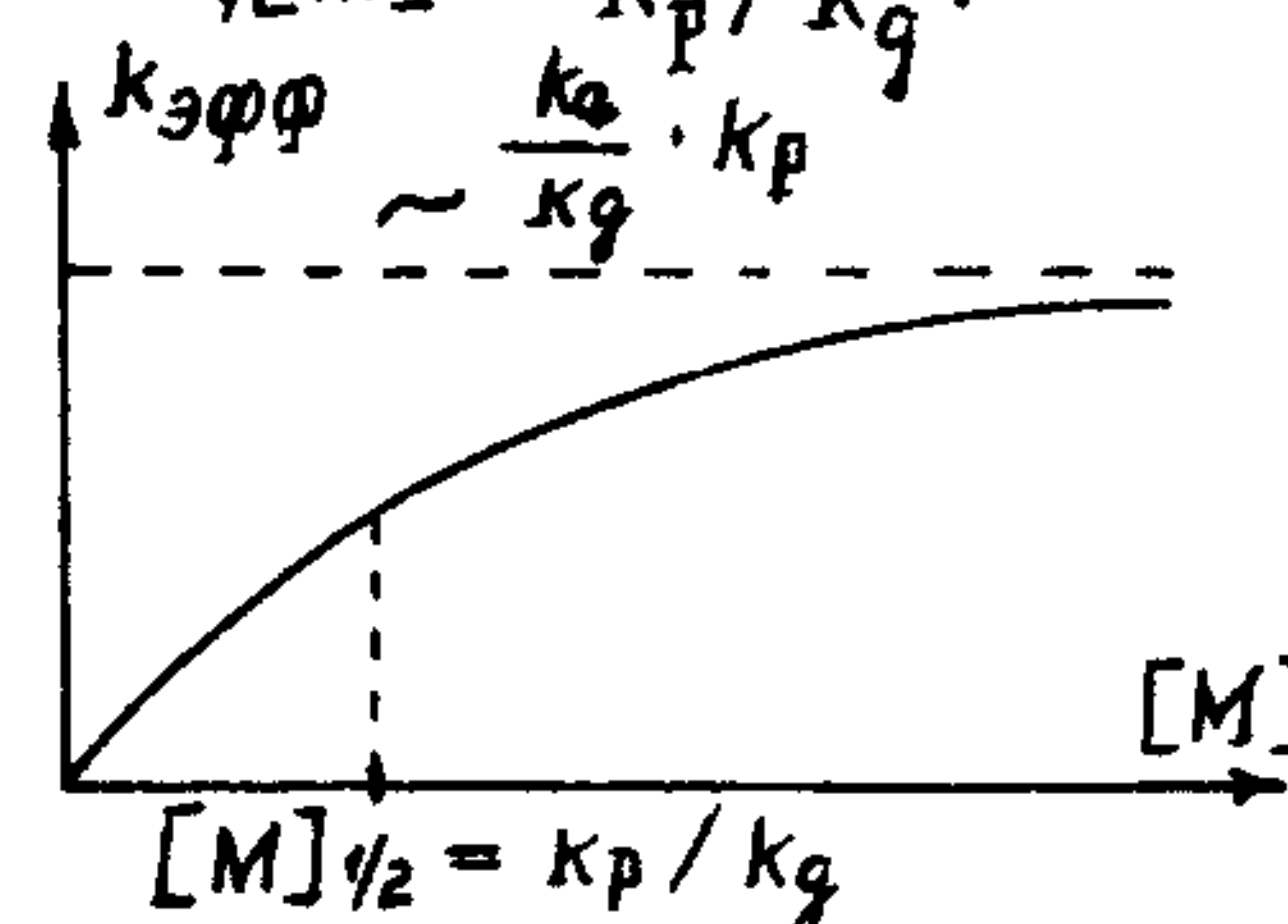


Рис.24

$$k_{эфф} \approx k_a [M] \quad (5.19)$$

$$w = k_a [AB][M]. \quad (5.20)$$

В этом случае скорость всего процесса лимитируется процессом активации молекул. Из выражения (5.20)

видно, что в пределе низких давлений

мономолекулярный распад протекает по второму порядку.

2. Случай высоких давлений. При $[M] \gg k_p/k_g$

$$k_{эфф} \approx \frac{k_a}{k_g} k_p \quad \text{и} \quad w = k_p \frac{k_a}{k_g} [AB]. \quad (5.21)$$

Скорость процесса в этом случае определяется скоростью распада равновесного количества активных молекул $[AB] k_a/k_g$. При этом мономолекулярный распад протекает по первому порядку. На рис. 25 показана квазистационарная функция распределения распадающихся молекул по энергии.



Высокое давление

Низкое давление

Рис.25

При высоких давлениях процессы дезактивации молекул при столкновениях происходят значительно чаще, чем распад активных молекул, и устанавливают равновесную бальмановскую населенность активных молекул. В этом случае реакция не нарушает равновесного распределения и ее порядок совпадает с молекулярностью.

При низких давлениях процессы дезактивации редки по сравнению с процессами распада и функция распределения в области энергий $> D_{AB}$ сильно обеднена. Как только молекула приобретает энергию, большую энергии диссоциации, т.е. становится активной, то она обязательно диссоциирует. Скорость реакции определяется процессом активации молекул, и порядок реакции совпадает с порядком бимолекулярного процесса активации. Переходная область давлений определяется соотношением

$$[M]_{1/2} = k_p/k_g. \quad (5.22)$$

В модели сильных столкновений константа скорости дезактивации порядка числа двойных столкновений: $k_g \sim Z_0 \sim 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

Двухатомные молекулы распадаются за время одного колебания, если энергия превосходит энергию связи, $k_p \sim 10^{13} \text{ 1/с}$. Отсюда $[M]_{1/2} \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению в 4 000 атмосфер. Следовательно, распад двухатомных молекул всегда происходит в области низких давлений по второму порядку. Однако константа скорости распада k_p очень резко убывает с увеличением

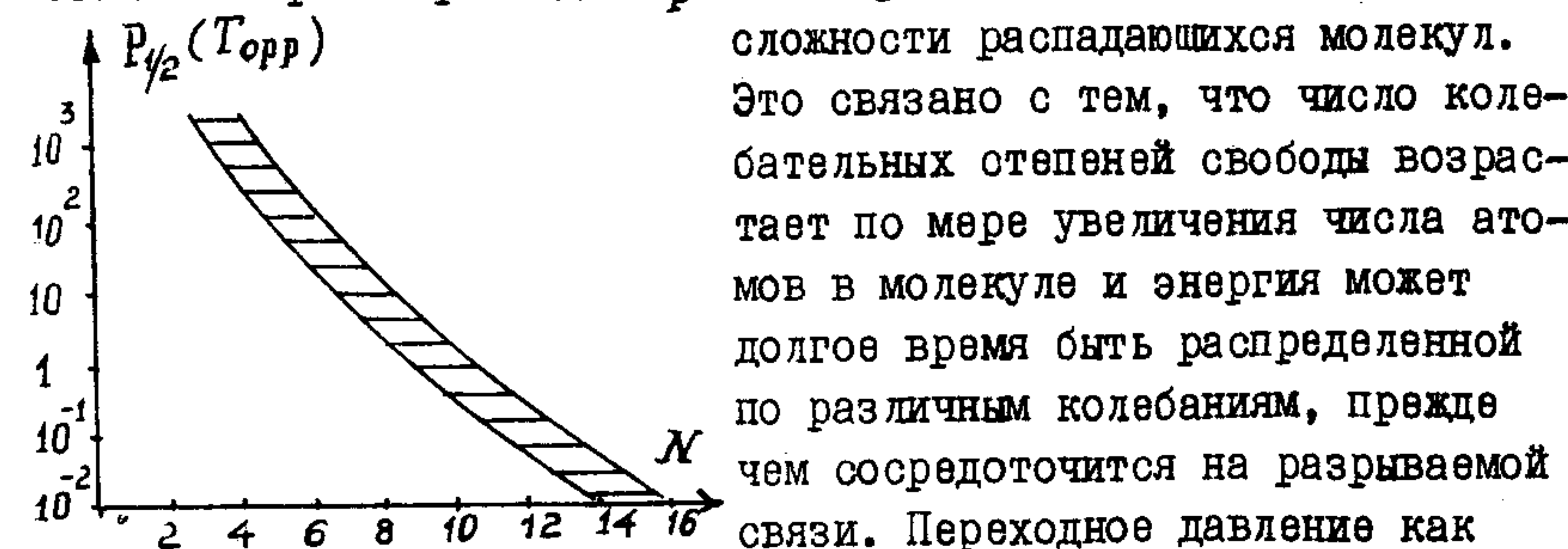


Рис.26

сложности распадающихся молекул. Это связано с тем, что число колебательных степеней свободы возрастает по мере увеличения числа атомов в молекуле и энергия может долгое время быть распределенной по различным колебаниям, прежде чем сосредоточится на разрываемой связи. Переходное давление как функция числа атомов в распадающейся молекуле N показано на рис.26, где отложены экспериментальные данные для различных молекул.

Таким образом, схема Линдемана качественно описывает мономолекулярный распад и позволяет понять происхождение области низких и высоких давлений. Она дает правильное представление о том, почему мономолекулярный распад протекает по второму порядку в области низких давлений и по первому – в области высоких давлений. Однако нужно отметить, что приближение независимости скорости распада активных молекул от их энергии – очень грубое приближение. Скорость распада резко нарастает по мере

увеличения внутренней энергии активной молекулы. Поэтому описание переходной области давлений выражением (5.18) является очень грубым, для правильного описания нужно учитывать зависимость k_p от энергии.

5.5. Метод переходного состояния

Теория столкновений, предсказывая аррениусовский характер температурной зависимости константы скорости химической реакции и позволяя оценить максимальное возможное значение предэкспоненциального множителя, не позволяет рассчитать стерический множитель. Стерический множитель в рамках этой теории является феноменологическим параметром. Это происходит из-за того, что в теории столкновений не учитываются детали строения реагентов и переходного состояния.

Более детальный подход был сформулирован на основе статистической теории в 1935 г. (Эйринг, Эванс и Поляни, Пельцер и Вигнер). Данный подход известен как метод переходного состояния, или теория активированного комплекса.

Этот метод базируется на следующих предположениях:

1. Существует адиабатическая поверхность потенциальной энергии $\mathcal{U}(R_1, R_2, \dots, R_N)$, которая определяет динамику движения ядер в ходе реакции.

2. Фазовое пространство реагирующей системы делится критической поверхностью \mathcal{S}^\ddagger на области, отвечающие исходным веществам и продуктам реакции. При этом считается, что реакция произошла, если точка, изображающая состояние системы, пересекает эту поверхность. Скорость реакции отождествляется с потоком изображающих точек через критическую поверхность.

3. Функция распределения по координатам и импульсам для изображающих точек, пересекающих критическую поверхность в направлении реакции, считается равновесной.

Важную роль в этой теории играет понятие переходного состояния (активированного комплекса). По определению, переходным состоянием называется состояние системы, когда изображающая точка находится на критической поверхности.

Прежде чем перейти к выводу выражения для константы скорости химической реакции в рамках метода переходного состояния,

рассмотрим основные понятия метода на примере простой аналогии.

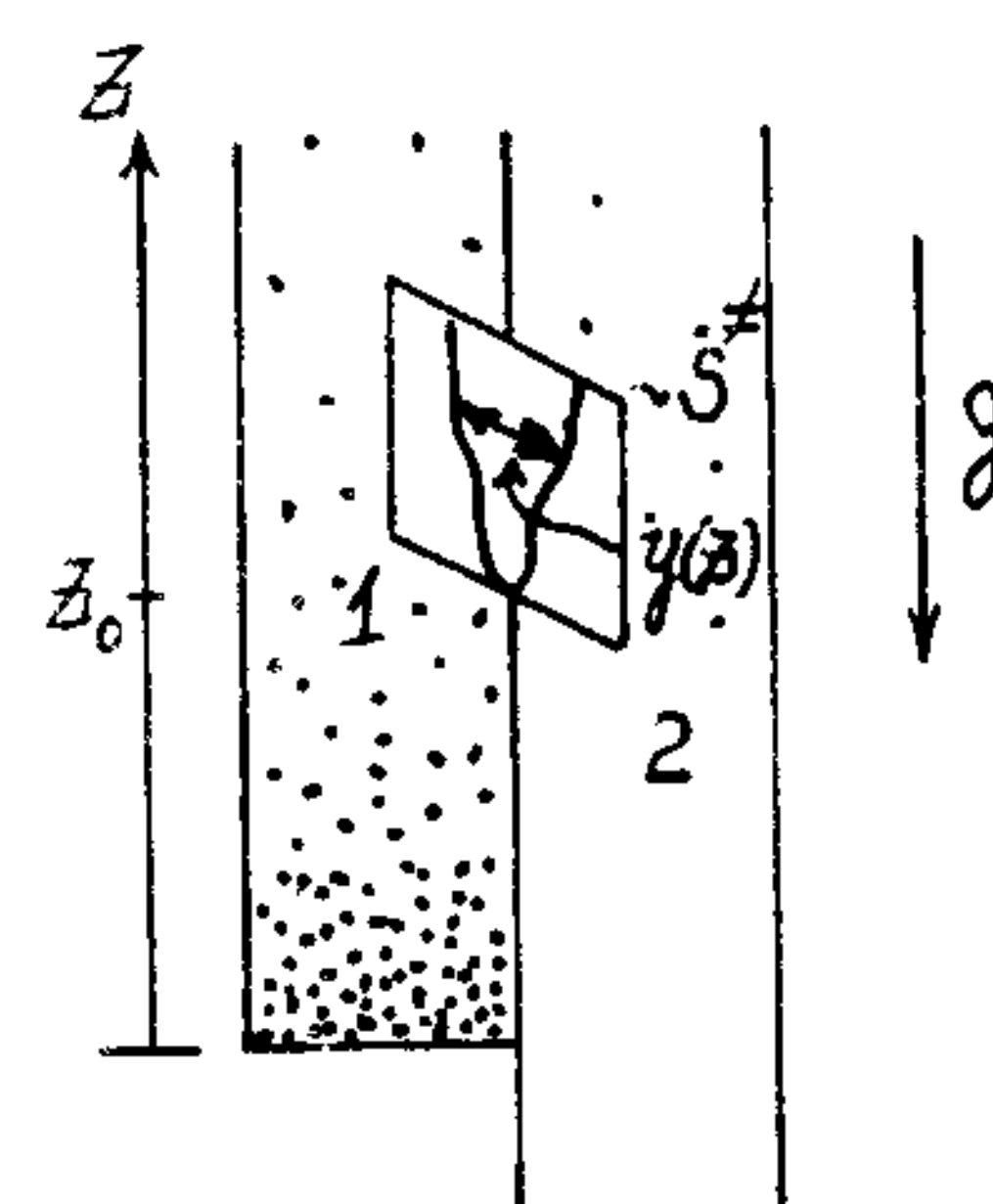


Рис. 28

Пусть есть два сосуда, помещенные в поле тяжести (рис. 28). В стенке между сосуда на некоторой высоте $mgz_0 = E_0$ имеется отверстие некоторой формы. В сосуд 1 помещается газ, в начальный момент времени в сосуде 2 газа нет. Молекулы газа могут пролетать в отверстие и постепенно заполняют второй сосуд. Тем самым рассматриваемый пример моделирует мономолекулярную реакцию. Наша задача – рассчитать поток молекул из сосуда 1 в сосуд 2. Это сделать достаточно сложно, если не воспользоваться какими-либо упрощающими предположениями.

Во-первых, будем считать, что если молекула пересечет "критическую поверхность" – плоскость отверстия, то она уже не вернется (по крайней мере, сразу) в сосуд 1. Тем самым пренебрежем такими случаями, когда молекула, пролетев отверстие, ударяется о противоположную стенку сосуда 2 и возвращается в сосуд 1.

Во-вторых, будем считать, что уход частиц через отверстие не приводит к нарушению максвелловского распределения молекул по скоростям и больцмановского распределения по высоте и остальным координатам в сосуде 1. В этом случае поток молекул через отверстие будет таким же, как и в случае равновесного распределения молекул между сосудами 1 и 2 при том же полном количестве молекул в сосуде 1.

При данных предположениях очень легко рассчитать поток молекул, пересекающих поверхность отверстия. Поток, пролетающий через малый элемент поверхности dS на высоте z ,

$$dj(z) = \frac{1}{4} n(z) u dS. \quad (5.23)$$

Здесь $u = \sqrt{8kT/\pi m}$ – средняя тепловая скорость молекул (максвелловское распределение!); $n(z)$ – равновесная больцмановская плотность молекул на высоте z

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/kT}. \quad (5.24)$$

Интегрируя (5.23) по площади отверстия, получим

$$j = \frac{1}{4} n(0) u \int e^{-mgz/kT} dS = \frac{1}{4} n(0) u e^{-\frac{mgz_0}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{mgz'}{kT}} y(z') dz' \quad (5.25)$$

где $z' = z - z_0$, а $y(z')$ — ширина отверстия на высоте z' от его нижнего края.

Для получения "константы скорости" нужно связать поток молекул с их полным количеством в сосуде I:

$$N_1 = S n(0) \int_0^\infty e^{-mgz/kT} dz. \quad (5.26)$$

Определим статистическую сумму "исходного вещества" (молекулы в сосуде I) $Z = \int e^{-\frac{T+U}{kT}} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} =$

$$= S \int_0^\infty e^{-mgz/kT} dz \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.27)$$

и "переходного состояния" — молекулы, которой разрешено двигаться в двух измерениях в плоскости отверстия до его границ. Энергию в этом случае отсчитываем от минимальной энергии "переходного состояния"

$$Z^* = \int e^{-\frac{T+U}{kT}} \frac{dy dz dp_y dp_z}{h^2} = \frac{2\pi m k T}{h^2} \int_0^\infty e^{-\frac{mgz'}{kT}} y(z') dz'. \quad (5.28)$$

Подставив (5.26 – 5.28) в (5.25), получаем

$$j = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z} e^{-E_0/kT} \cdot N_1. \quad (5.29)$$

Поток частиц из сосуда I в сосуд 2 пропорционален количеству частиц в сосуде I, "константа скорости"

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z} e^{-E_0/kT} \quad (5.30)$$

выражается через статистическую сумму "исходных веществ" Z , статистическую сумму "переходного состояния" Z^* и энергию активации процесса $E_0 = mgz_0$.

Получим теперь выражение для константы скорости химической реакции в рамках метода переходного состояния. Рассмотрим,

например, бимолекулярную реакцию, хотя приведенный ниже вывод и его результат справедливы для любой реакции. Естественно выбрать критическую поверхность S^* , разделяющую реагенты и продукты так, чтобы она проходила через вершину активационного барьера и перпендикулярно координате реакции (рис.29). Выделим вблизи критической поверхности слой толщиной δ (это вспомогательная величина, в конце расчета она сократится). Будем считать величину δ малой: $\delta \rightarrow 0$.

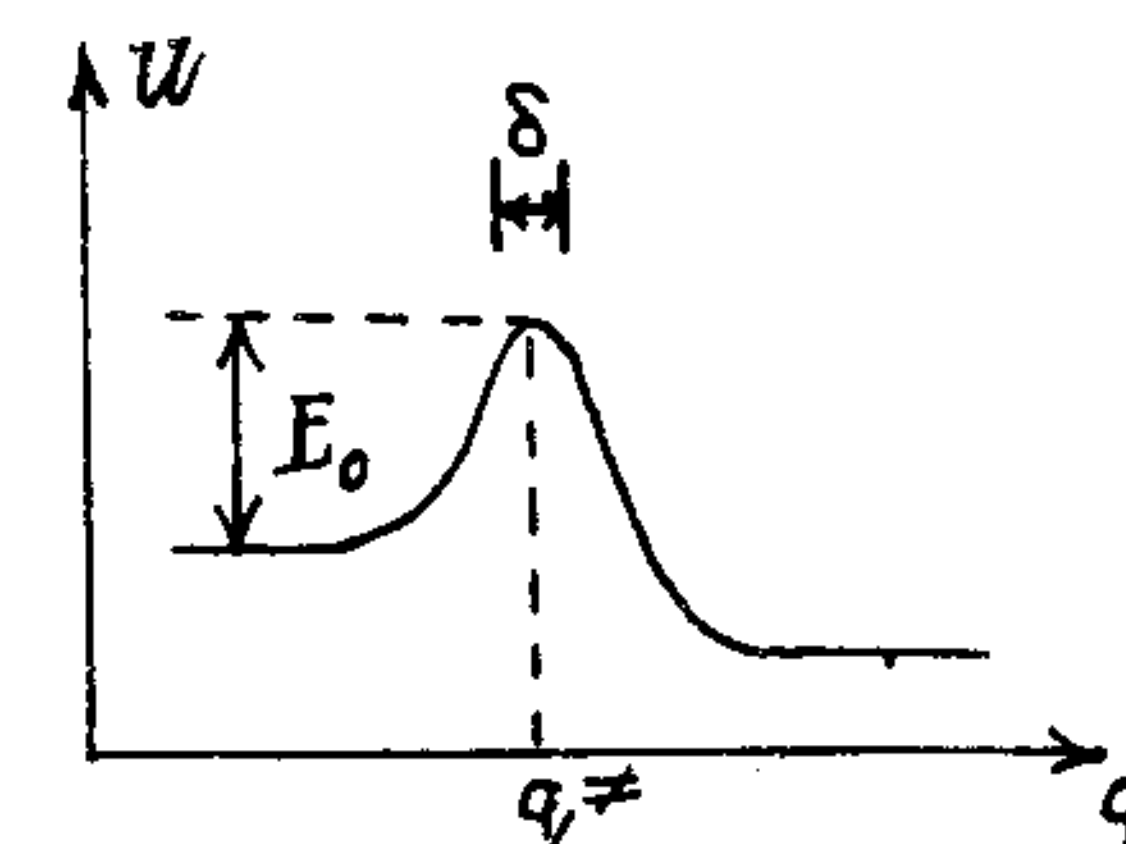
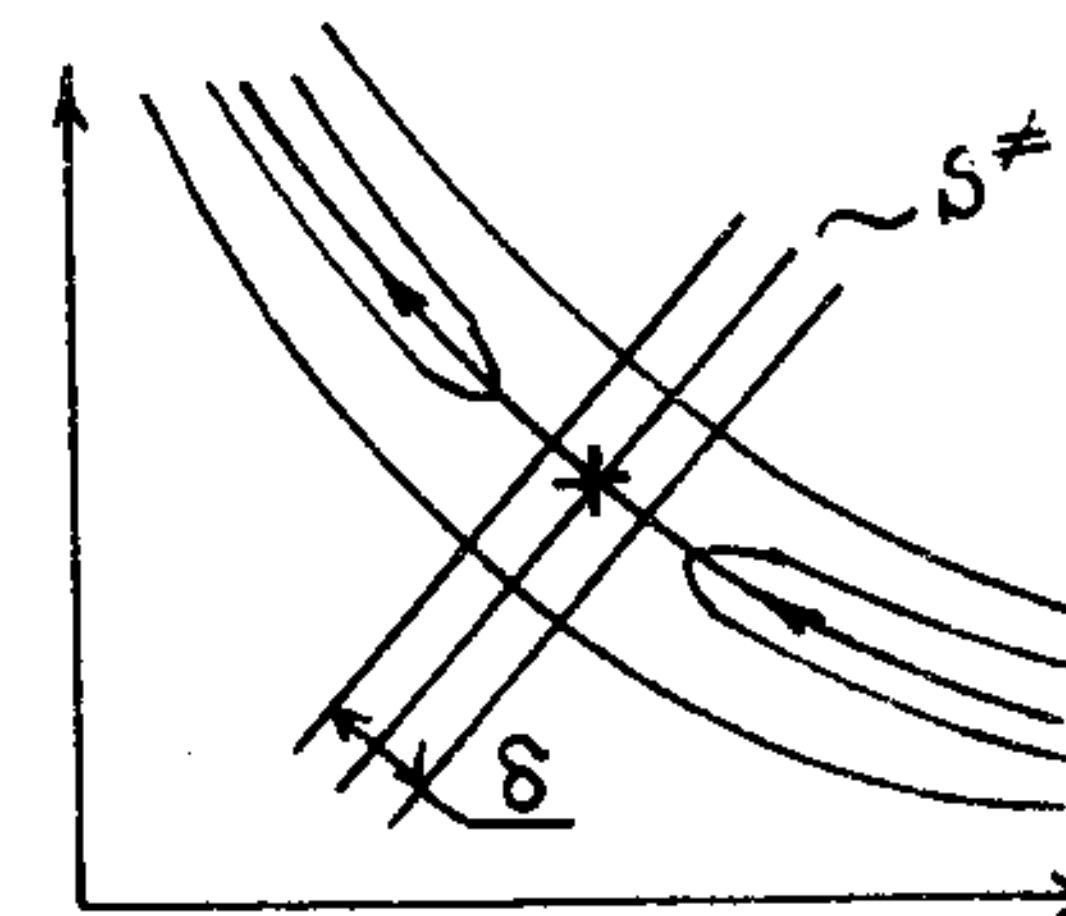


Рис.29

Пусть в сосуде объема V имеется N_A молекул A и N_B молекул B. Обозначим через N_δ^* полное число пар реагирующих молекул A и B, состояние которых попадает в слой δ вблизи критической поверхности. Нас интересует, каков количество изображающих точек пересекает критическую поверхность за единицу времени — это и будет число актов реакции, происходящих в сосуде в единицу времени. Изображающие точки движутся в различных направлениях с различными скоростями в соответствии с максвелловским распределением (интерес представляет их движение вдоль координаты реакции), именно оно приводит к пересечению критической поверхности. Доля таких точек, двигающихся со скоростью v_q , равна

$$dN_\delta^*(v_q) = N_\delta^* \cdot dW(v_q), \quad (5.31)$$

где $dW(v_q)$ — распределение Максвелла

$$dW(v_q) = \sqrt{\frac{m^*}{2\pi kT}} e^{-\frac{m^* v_q^2}{2kT}} dv_q. \quad (5.32)$$

Здесь m^* — эффективная масса для движения вдоль координаты реакции.

Изображающие точки, двигающиеся со скоростью v_q , проходят длину δ и пересекают критическую поверхность за время $\tau(v_q) = \delta/v_q$. Следовательно, их поток через эту поверхность равен

$$dj(v_q) = \frac{dN_\delta^*(v_q)}{\tau(v_q)} = \frac{N_\delta^*}{\delta} v_q dW(v_q). \quad (5.33)$$

Полный поток получается интегрированием этого выражения только по положительным значениям v_q , так как движение изображающих точек в противоположном направлении не приводит к пересечению критической поверхности:

$$j = \frac{N_\delta^*}{\delta} \int_0^\infty v_q dW(v_q) = V \sqrt{\frac{m^*}{2\pi m kT}} \frac{kT}{m^*} \frac{N_\delta^*}{\delta} \quad (5.34)$$

Величина N_δ^* может быть выражена через количество молекул исходных веществ А и В по формуле статистической термодинамики

$$\frac{N_\delta^*}{N_A N_B} = \frac{Z_\delta^*}{Z_A Z_B} e^{-E_0/kT} \quad (5.35)$$

Здесь Z_A , Z_B — статистические суммы исходных молекул; Z_δ^* — статистическая сумма системы А — В, которой разрешено двигаться в слое толщиной δ вблизи критической поверхности.

5.6. Некоторые сведения из статистической термодинамики

Рассмотрим обратимую химическую реакцию $A+B \rightleftharpoons C$ в сосуде фиксированного объема V при постоянной температуре T . При T , $V = const$ в равновесии свободная энергия Гельмгольца F должна иметь минимальное значение. Свободная энергия связана со статистической суммой системы Z следующим соотношением:

$$F = -kT \ln Z \quad (5.36)$$

Для молекул одного идеального газа полная статистическая сумма может быть выражена через статистическую сумму одной молекулы Z :

$$Z = \frac{1}{N!} Z^N \quad (5.37)$$

Для смеси трех идеальных газов с полным числом молекул N_A, N_B, N_C

$$Z = \frac{1}{N_A!} Z_A^{N_A} \cdot \frac{1}{N_B!} Z_B^{N_B} \cdot \frac{1}{N_C!} Z_C^{N_C} = Z_A Z_B Z_C, \quad (5.38)$$

$$F = F_A + F_B + F_C.$$

Заменяя факториал в (5.37) по формуле Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$, получим

$$Z = \left(\frac{Z e}{N} \right)^N \quad (5.39)$$

Полная статистическая сумма Z в (5.37) и (5.39) является функцией N, V, T , в то время как статистическая сумма одной молекулы зависит только от V и T : $Z = Z(V, T)$.

Допустим, что система несколько отклонилась от состояния равновесия в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции

$$dN_A = dN_B = -dN_C \quad (5.40)$$

Условие минимальности свободной энергии требует, чтобы при этом, в первом порядке, изменение свободной энергии было равно нулю:

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial F}{\partial N_B} dN_B + \frac{\partial F}{\partial N_C} dN_C = \\ &= \frac{\partial F_A}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial F_B}{\partial N_B} dN_B + \frac{\partial F_C}{\partial N_C} dN_C = \\ &= \left(\frac{\partial F_B}{\partial N_A} + \frac{\partial F_B}{\partial N_B} - \frac{\partial F_C}{\partial N_C} \right) dN_A = 0. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Из (5.39) и (5.36) получим

$$F_A = -N_A kT \ln \left(\frac{Z_A e}{N_A} \right)$$

и аналогично для других молекул. Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_A}{\partial N_A} &= -kT \ln \left(\frac{Z_A e}{N_A} \right) - \frac{N_A kT N_A}{Z_A e} \left(-\frac{Z_A e}{N_A^2} \right) = \\ &= -kT \ln \left(\frac{Z_A}{N_A} \right) - kT + kT = -kT \ln \left(\frac{Z_A}{N_A} \right). \end{aligned} \quad (5.42)$$

Объединяя (5.42) и (5.41), получаем

$$\frac{N_C}{N_A N_B} = \frac{Z_C}{Z_A Z_B} \quad (5.43)$$

До сих пор мы отсчитывали энергию для всех молекул от одного, общего уровня энергии. Если при расчете статистических сумм энергию молекул отсчитывать от их основного состояния, то правая часть (5.43) должна быть умножена на $\exp(-E_0/kT)$, где E_0 —

разность между энергией основного состояния молекулы С и суммой энергий основных состояний А и В.

В выражении (5.43) можно перейти от полного числа молекул к их концентрациям. Окончательно получим

$$\frac{N_c}{N_A N_B} = \frac{Z_c}{Z_A Z_B} e^{-E_0/kT}; \quad (5.44)$$

$$\frac{[C]}{[A][B]} = \frac{(N_c/V)}{(N_A/V)(N_B/V)} = \frac{(Z_c/V)}{(Z_A/V)(Z_B/V)} e^{-E_0/kT} \frac{\tilde{Z}_c}{\tilde{Z}_A \tilde{Z}_B} e^{-E_0/kT}, \quad (5.45)$$

где $\tilde{Z}_c = Z_c/V$, $\tilde{Z}_A = Z_A/N$, $\tilde{Z}_B = Z_B/V$ — статистические суммы молекул А, В и С в единичном объеме.

Вернемся к выражению (5.35). Определим переходное состояние (или активированный комплекс) как состояние системы А — В на критической поверхности S^\ddagger . Иными словами, в активированном комплексе значение координаты реакции фиксировано на критическом значении q^\ddagger . Мы считаем слой δ достаточно тонким, так что при смещении внутри слоя в направлении, перпендикулярном критической поверхности, изменением энергии системы можно пренебречь. Тогда состояние системы внутри этого слоя может рассматриваться как состояние активированного комплекса, который совершает одномерное движение на длине δ . В этом случае

$$Z_\delta^\ddagger = Z_{\delta,n} \cdot Z^\ddagger, \quad (5.46)$$

где $Z_{\delta,n} = \delta \sqrt{2\pi m^* kT/h^2}$ — статистическая сумма поступательного одномерного движения активированного комплекса на длине δ ; Z^\ddagger — статистическая сумма активированного комплекса. Подставляя (5.35) и (5.46) в (5.34), получим

$$j = \frac{kT}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-E_0/kT} N_A N_B. \quad (5.48)$$

По определению, j — число актов химической реакции в единицу времени в объеме V , следовательно, $j = -dN_A/dt$. Поделив левую и правую часть (5.47) на объем, получим

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{kT}{h} \frac{(Z^\ddagger/V)}{(Z_A/V)(Z_B/V)} e^{-E_0/kT} \left(\frac{N_A}{V}\right) \left(\frac{N_B}{V}\right). \quad (5.48)$$

Данное выражение связывает скорость химической реакции с концентрациями реагентов. Коэффициент пропорциональности есть константа скорости реакции

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\tilde{Z}^\ddagger}{\tilde{Z}_A \tilde{Z}_B} e^{-E_0/kT}. \quad (5.49)$$

Эта формула является основным результатом метода переходного состояния. Таким образом, в рамках метода переходного состояния константа скорости химической реакции выражается через статистические суммы исходных молекул и статистическую сумму переходного состояния. Энергия активации E_0 , а также структура и свойства переходного состояния, необходимые для расчета его статистической суммы, считаются заданными. Они определяются свойствами ППЭ и в настоящее время для не слишком сложных реакций приближенно рассчитываются методами квантовой химии.

5.7. Статистические суммы

Квантовая статистическая суммы системы

$$Z = \sum_{\text{по всем состояниям}} e^{-E_i/kT} = \sum_{\text{по уровням энергии}} g_k e^{-E_k/kT},$$

где g_k — фактор вырождения k -го энергетического уровня. В классическом пределе (при $kT \gg \Delta E$) можно от суммы перейти к интегралу. В элементарном объеме фазового пространства системы с S степенями свободы $d\Gamma = dp_1 \dots dp_S dq_1 \dots dq_S$ содержится $d\Gamma/h^S$ состояний. Следовательно,

$$Z = \int_{\text{по фазовому пространству}} e^{-E(p,q)/kT} d\Gamma/h^S. \quad (5.51)$$

Энергия молекул с неплохой точностью может быть представлена в виде суммы энергий различных движений — электронного, колебательного, вращательного и поступательного. В соответствии с этим статистическая сумма молекулы представляется в виде произведения статистических сумм, относящихся к различным степеням свободы:

$$Z = Z_{\text{л}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{хол}} Z_{\text{эл}} Z_{\text{яг}}. \quad (5.52)$$

1. Поступательное одномерное движение на длине L . Поступательное и вращательное движение при обычных температурах разморожено, и можно пользоваться формулой (5.51)

$$Z_{\text{л}}^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^L e^{-p^2/2mkT} dp dx / h = L \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \quad (5.53)$$

при $L \approx 1 \text{ см}$, $m \approx 40$, $T \approx 300 \text{ К}$, $Z_{\text{л}}^{(1)} \approx 6 \cdot 10^8$.

2. Поступательное трехмерное движение в объеме V .

$$Z_{\text{л}}^{(3)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V e^{-p^2/2mkT} \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{h^3} = \quad (5.54)$$

$$= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

при $V \approx 1 \text{ см}^3$, $m \approx 40$, $T \approx 300 \text{ К}$, $Z_{\text{л}}^{(3)} \approx 2 \cdot 10^{26}$.

3. Одномерное вращение вокруг фиксированной оси. В этом случае координатой является угол поворота вокруг оси φ . Кинетическая энергия $T = I(\dot{\varphi})^2/2$, где I — момент инерции относительно этой оси. Сопряженный этой координате импульс $p_{\varphi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = I\dot{\varphi}$ совпадает с моментом импульса относительно оси.

$$Z_{\text{вр}}^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} e^{-p_{\varphi}^2/2IkT} dp_{\varphi} d\varphi / h = \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2IkT}{h^2}} = \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{kT}{B}}. \quad (5.55)$$

Здесь $B = \hbar^2/2I$ — вращательная постоянная, она равна расщеплению между основным и первым возбужденным состояниями ротатора. Согласно квантовой механике, момент импульса относительно оси может принимать значения, кратные \hbar : $L_z = p_{\varphi} = K\hbar$, где $K = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Уровни энергии одномерного ротатора даются выражением

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} K^2 = BK^2. \quad (5.56)$$

Такая ситуация может встречаться при рассмотрении внутреннего вращения в молекулах, когда два фрагмента молекулы могут свободно вращаться друг относительно друга. В этом случае в формулу (5.55) необходимо подставлять приведенный момент инерции фрагментов $I^* = I_1 I_2 / (I_1 + I_2)$.

4. Линейный ротатор. Ориентация линейной молекулы в прост-

ранстве задается двумя сферическими углами θ и φ . Легко получить выражение для кинетической энергии линейного ротатора

$$T = \frac{I}{2} (\sin^2 \theta \cdot (\dot{\varphi})^2 + (\dot{\theta})^2), \quad (5.57)$$

где I — момент энергии относительно оси, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через центр масс. Сопряженные координатам φ и θ импульсы

$$p_{\varphi} = I \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}, \quad (5.58)$$

$$p_{\theta} = I \cdot \dot{\theta}.$$

Подставляя (5.58) в (5.51) и в (5.57), получаем

$$Z_{\text{вр}}^{(2)} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ - \left(\frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta} \right) / kT \right\} \frac{d\theta d\varphi dp_{\theta} dp_{\varphi}}{h^2} = \quad (5.59)$$

$$= \frac{2IkT}{\hbar^2} = \frac{kT}{B}.$$

Здесь $B = \hbar^2/2I$ — вращательная постоянная двухатомной молекулы. Согласно квантовой механике, энергетические уровни линейного ротатора даются выражением

$$E_J = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (5.60)$$

$$g_J = 2J+1.$$

Таким образом, вращательная постоянная равна расщеплению между основным и первым возбужденным уровнем ротатора.

5. Нелинейный ротатор. Нелинейная молекула обладает тремя вращательными степенями свободы. Вывод выражения для статистической суммы в данном случае более сложен. Приведем лишь конечный результат

$$Z_{\text{вр}}^{(3)} = \sqrt{\pi} \frac{(I_A I_B I_C)^{1/2} (2kT)^{3/2}}{\hbar^3} = \sqrt{\pi} \left(\frac{kT}{A} \frac{kT}{B} \frac{kT}{C} \right)^{1/2}. \quad (5.61)$$

В этой формуле $I_A \leq I_B \leq I_C$ — главные моменты инерции молекулы; $A = \hbar^2/2I_A$; $B = \hbar^2/2I_B$; $C = \hbar^2/2I_C$ — вращательные постоянные молекулы.

Полученные формулы для вращательных статсумм справедливы, если молекула не содержит эквивалентных ядер, которые при поворотах меняются местами. Если же молекула содержит эквивалентные ядра, то полученные статсуммы должны быть разделены на число симметрии σ , равное числу независимых поворотов молекулы,

рожены. В этом случае электронная статсумма равна просто степени вырождения основного электронного состояния атома или молекулы:

$$Z_{эл} = g_{осн. сост.} \quad (5.64)$$

8. Ядерная статсумма. Она определяется спинами i_k всех ядер молекул, участвующих в реакции:

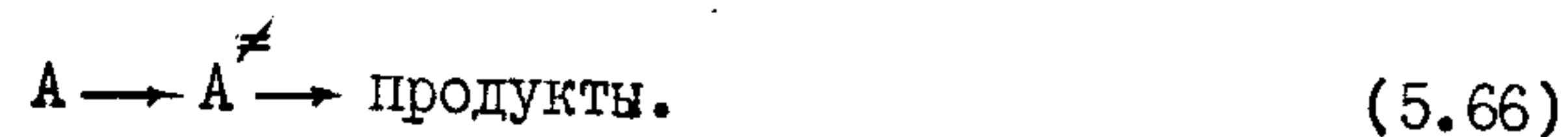
$$Z_{яг} = \prod_k (2i_k + 1). \quad (5.65)$$

Так как активированный комплекс содержит те же ядра, что и исходные вещества, то $Z_{яг}^* = Z_{яг}^A Z_{яг}^B$. Ядерная статсумма в выражении для константы скорости реакции сокращается, учитывать ее нет необходимости.

Величина kT/h , фигурирующая в формуле метода переходного состояния, имеет размерность 1/с и называется частотным фактором.

5.8. Мономолекулярные реакции

Для расчета скорости мономолекулярной реакции метод переходного состояния можно применять только в пределе высоких давлений. В этом случае скорость процессов дезактивации активных молекул значительно превосходит скорость их распада, и распад существенно не нарушает равновесного больцмановского распределения по энергии, что является необходимым условием применения метода. Рассмотрим мономолекулярную реакцию



Здесь процесс образования переходного состояния не является отдельной стадией реакции и выделен условно. Масса активированного комплекса равна массе исходной молекулы, и поэтому поступательные статсуммы в формуле (5.67) сокращаются:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\tilde{Z}_n^* Z_{\epsilon p}^* Z_{kol}^*}{\tilde{Z}_n^A Z_{\epsilon p}^A Z_{kol}^A} e^{-E_0/kT} \quad (5.67)$$

(здесь для простоты электронные статсуммы взяты равными единице).

Активированный комплекс в общем случае имеет другую геомет-

рию и размеры, чем исходная молекула, $Z_{\epsilon p}^* \neq Z_{\epsilon p}^A$. Однако изменения размеров, как правило, невелики, и отношение $Z_{\epsilon p}^*/Z_{\epsilon p}^A$ не отличается от единицы больше чем на фактор 2 - 3. Для грубой оценки отношение вращательных статсумм можно положить равным единице. Что касается колебательных статсумм, то можно рассмотреть два предельных случая:

А. Случай низкой температуры: $kT \ll h\nu_i, h\nu_i^*$. В этом случае колебательные степени свободы заморожены: $Z_{kol}^* \approx Z_{kol}^B \approx 1$

$$k \approx \frac{kT}{h} e^{-E_0/kT} \quad (5.68)$$

Б. Случай высоких температур: $kT \gg h\nu_i, h\nu_i^*$. В этом случае колебания полностью разморожены и колебательные статсуммы переходят в свое классическое выражение

$$\prod_i (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})^{-1} = \prod_i (1 - 1 + \frac{h\nu_i}{kT} + \dots)^{-1} \approx \prod_i \frac{kT}{h\nu_i} \quad (5.69)$$

Активированный комплекс имеет на одну колебательную степень свободы меньше, чем исходная молекула, так как одна из внутренних степеней свободы соответствует координате реакции, которая в активированном комплексе фиксируется на критическом значении q_r^* . Для отношения колебательных статсумм получаем

$$Z_{kol}^*/Z_{kol}^A = \frac{h}{kT} \frac{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_s}{\nu_1^* \dots \nu_{s-1}^*} = \frac{h}{kT} \nu_{эфф}, \quad (5.70)$$

где $\nu_{эфф} = \nu_1 \nu_2 \dots \nu_s / \nu_1^* \dots \nu_{s-1}^*$. При подстановке в (5.67) частотный фактор сокращается и окончательно в пределе высоких температур

$$k \approx \nu_{эфф} e^{-E_0/kT} \quad (5.71)$$

При $T = 500 - 1000K$ $kT/h \sim (1-2) \cdot 10^{13} c^{-1}$. С другой стороны, $\nu_{эфф}$ соответствует некоторой "средней" частоте колебаний в молекуле: $\nu_{эфф} \sim 3 \cdot 10^{13} c^{-1}$. Таким образом, теория активированного комплекса предсказывает для мономолекулярных реакций "нормальное" значение предэкспонента константы скорости (в пределе высоких давлений) порядка $(1-3) \cdot 10^{13} c^{-1}$.

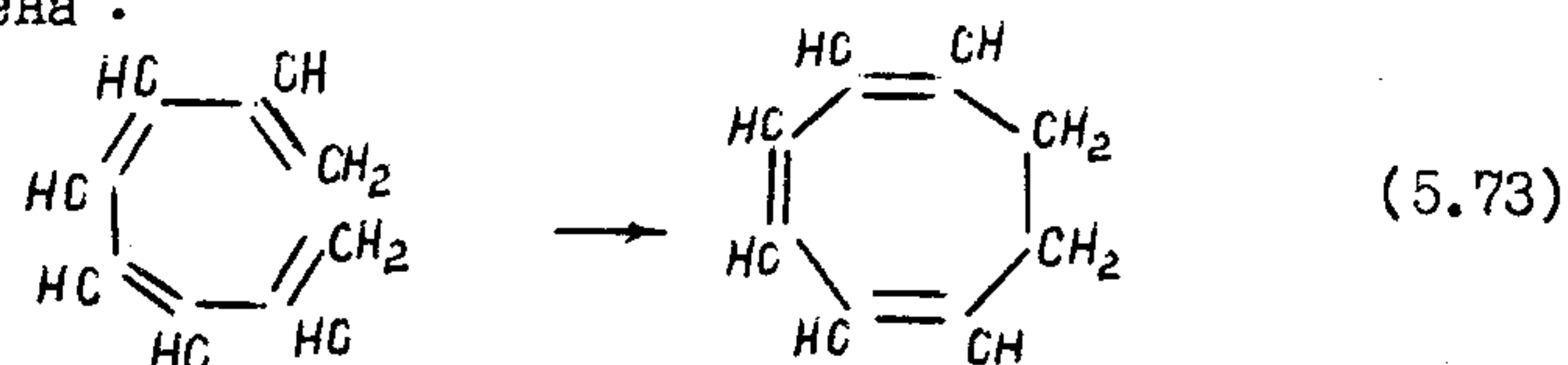
Такая оценка справедлива, однако, только для таких реакций, в которых в переходном состоянии не происходит существенного изменения характера внутренних степеней свободы. Если активированный комплекс имеет значительно более "рыхлую" структуру,

чем исходная молекула, то частоты некоторых его колебаний могут стать очень низкими, вплоть до перехода колебаний во внутреннее вращение. Это приводит к резкому увеличению статсуммы активированного комплекса и к возрастанию предэкспонента константы скорости реакции ("аномально высокие предэкспоненты"). Примером является реакция распада этана



Координатой реакции в этом случае является расстояние между атомами углерода, и в активированном комплексе это расстояние существенно превышает равновесное расстояние в исходной молекуле. При этом группы CH_3 получают возможность почти свободно вращаться вокруг оси молекулы и частота некоторых деформационных колебаний молекулы C_2H_6 , соответствующих колебаниям двух групп CH_3 относительно друг друга, резко понижается. Это приводит к повышению предэкспонента константы скорости реакции на три порядка по сравнению с нормальным.

В случае когда активированный комплекс является более "жестким", чем исходная молекула, наблюдаются "аномально низкие" значения предэкспонентов. Это возможно, если имеющиеся в исходной молекуле заторможенные внутренние вращения или низкочастотные деформационные колебания в активированном комплексе переходят в более высокочастотные колебания. Такая ситуация типична для реакций циклизации полиолефинов, например 1,3,5,7-октатетраена:



В реакциях такого типа повышенная "жесткость" переходного состояния по сравнению с исходной молекулой приводит к понижению предэкспонента на 1 - 3 порядка по сравнению с "нормальным" (10^{13} с^{-1}).

5.9. Бимолекулярные реакции

Поскольку масса активированного комплекса равна сумме масс реагирующих молекул, комбинация поступательных стат-

сумм в выражении для константы скорости сводится к поступательной статсумме относительного движения:

$$\tilde{Z}_n^A \tilde{Z}_n^B / \tilde{Z}_n^\ddagger = \tilde{Z}_{n, \text{отн}} = (2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}, \quad (5.74)$$

где $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$. С учетом этого выражение для константы скорости бимолекулярной реакции может быть записано следующим образом:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{1}{\tilde{Z}_{n, \text{отн}}} \frac{\tilde{Z}_{\text{вр}}^\ddagger \tilde{Z}_{\text{кол}}^\ddagger}{\tilde{Z}_{\text{вр}}^A \tilde{Z}_{\text{кол}}^A \tilde{Z}_{\text{вр}}^B \tilde{Z}_{\text{кол}}^B} e^{-E_0/kT}. \quad (5.75)$$

Для оценки порядка величин предэкспоненциальных множителей рассмотрим следующую модель бимолекулярной реакции с предельно "рыхлым" активированным комплексом. Пусть переходным состоянием является ситуация, когда центры масс реагирующих молекул находятся строго на расстоянии R_{AB} , причем молекулы имеют возможность свободно вращаться относительно друг друга (рис.30).

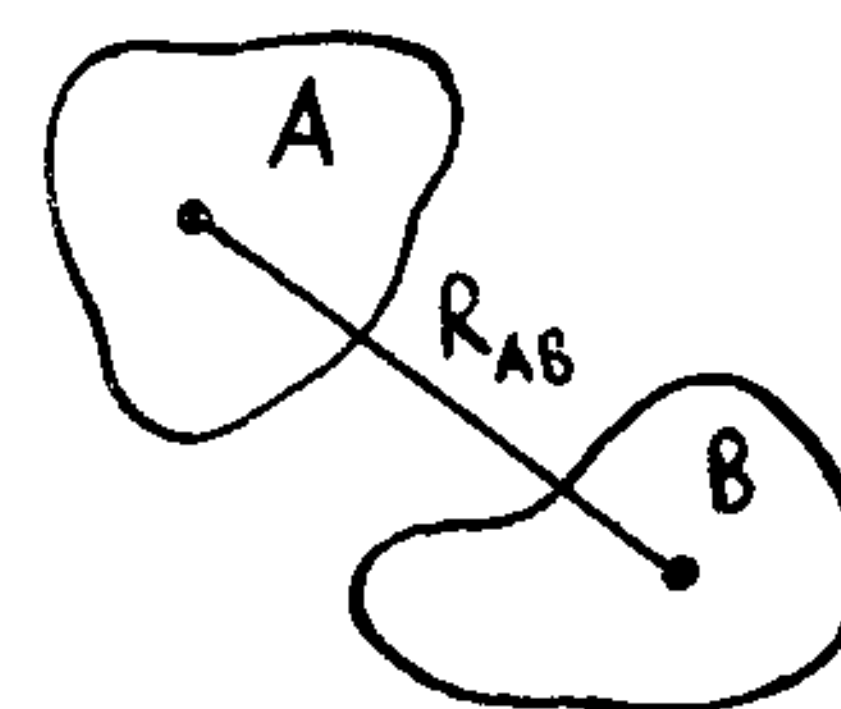


Рис.30
двум массам m_A и m_B , разнесенных на расстояние R_{AB} . В этом случае

$$\tilde{Z}_{\text{вр}}^\ddagger = \tilde{Z}_{\text{вр}}^A \cdot \tilde{Z}_{\text{вр}}^B \cdot \tilde{Z}_{\text{вр}}^{(2)}(I), \quad (5.76)$$

где $I = \mu R_{AB}^2$, $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$. В рамках этой модели предполагается, что колебания молекул A и B не изменяются при образовании активированного комплекса, т.е. $\tilde{Z}_{\text{кол}}^\ddagger = \tilde{Z}_{\text{кол}}^A \tilde{Z}_{\text{кол}}^B$. Подставляя (5.76) в (5.75) и используя формулы для статсумм из табл. I, получаем

$$k = \frac{kT}{h} \frac{1}{\tilde{Z}_{n, \text{отн}}} \frac{\tilde{Z}_{\text{вр}}^A \tilde{Z}_{\text{вр}}^B \tilde{Z}_{\text{вр}}^{(2)}(I)}{\tilde{Z}_{\text{вр}}^A \tilde{Z}_{\text{вр}}^B} \frac{\tilde{Z}_{\text{кол}}^\ddagger}{\tilde{Z}_{\text{кол}}^A \tilde{Z}_{\text{кол}}^B} e^{-E_0/kT} =$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{h^3}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} \cdot \frac{2\mu R_{AB}^2 kT}{h^2} e^{-E_c/kT} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi R_{AB}^2 e^{-E_c/kT} = 6ue^{-E_c/kT} \quad (5.77)$$

Таким образом, в модели "рыхлого" активированного комплекса мы получаем выражение, совпадающее с выражением теории столкновений, если под R_{AB} понимать сумму радиусов молекул А и В. В этом случае предэкспоненциальный множитель совпадает с числом двойных столкновений; по порядку величины $6u \sim (2 \div 5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

Если реагенты в активированном комплексе не могут свободно вращаться, то статсумма активированного комплекса уменьшается, что соответствует появлению стерического множителя $P < 1$ в теории столкновений. Теория переходного состояния позволяет рассчитать стерический множитель. Легко оценить стерический множитель в случае "жесткого" комплекса", когда избыточные вращательные степени свободы реагентов переходят в жесткие колебания активированного комплекса. Для оценки обозначим соответствующие статсуммы, приходящиеся на одну степень свободы, индексом (1). Согласно формуле (5.77), величина $(kT/h) \cdot Z_{\text{еп}}^{(1)2} / \tilde{Z}_n^{(1)3}$ соответствует числу двойных столкновений. Отличие предэкспонента, получающегося по формуле активированного комплекса, от числа двойных столкновений можно рассматривать как стерический множитель. В качестве примера рассмотрим реакцию атома с двухатомной молекулой, текущую через линейный активированный комплекс. Степени свободы исходных молекул в данном случае таковы: шесть поступательных, две вращательных и одна колебательная. Активированный комплекс имеет три поступательных, две вращательных и три колебательных степени свободы. Для предэкспонента константы скорости получаем

$$A \sim \frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)2}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}} = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{еп}}^{(1)2}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}} \left(\frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \right)^2 \quad (5.78)$$

Таким образом, стерический множитель в этом случае




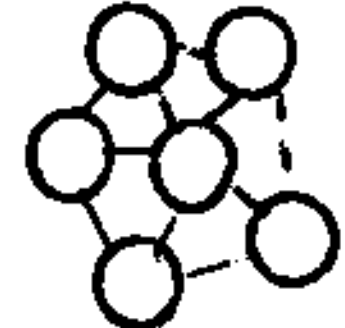
$$P \approx \left(\frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \right)^2 \quad (5.79)$$

Принимая для оценки $Z_{\text{кол}}^{(1)} / Z_{\text{еп}}^{(1)} \approx 10^{-1}$, получим $P \approx 10^{-2}$. Аналогичным образом можно рассмотреть другие возможные ситуации.

Результаты приведены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

Оценка предэкспоненциального множителя и стерического фактора для "жесткого" и "мягкого" активированного комплекса

№ п/п	Реагирующие молекулы	Комплекс	Предэкспоненциальный множитель	Стерический фактор
1	Любые	"Рыхлый"	$\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{еп}}^{(1)2}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}} \approx Z_0$	$P = 1$
2	Атом плюс двухатомная молекула	"Жесткий" линейный 	$\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)2}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}}$	$P \approx \left(\frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \right)^2 \sim 10^{-2}$
3	Атом плюс двухатомная молекула	"Жесткий" нелинейный 	$\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)} Z_{\text{еп}}^{(1)}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}}$	$P \approx \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \sim 10^{-1}$
4	Две двухатомные молекулы	"Жесткий" линейный 	$\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)4}}{\tilde{Z}_n^{(1)3} Z_{\text{еп}}^{(1)4}}$	$P \approx \left(\frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \right)^4 \sim 10^{-4}$
5	Две произвольные нелинейные многоатомные молекулы	"Жесткий" нелинейный 	$\frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{кол}}^{(1)5}}{\tilde{Z}_n^{(1)3} Z_{\text{еп}}^{(1)3}}$	$P \approx \left(\frac{Z_{\text{кол}}^{(1)}}{Z_{\text{еп}}^{(1)}} \right)^5 \sim 10^{-5}$

Следовательно, теория активированного комплекса предсказывает, что по мере усложнения реагирующих молекул стерический множитель может уменьшаться. Статистический смысл этого совер-

шенно ясен – уменьшение статсуммы активированного комплекса по сравнению со статсуммой исходных молекул при переходе вращательных степеней свободы реагентов в более жесткие внутренние степени свободы активированного комплекса. Следует отметить, однако, что численные оценки стерического множителя, приведенные в табл.2, являются нижними, так как соответствуют предельному случаю "жесткого" активированного комплекса. В реальности структура комплекса находится где-то между пределами "мягкого" и "жесткого" комплекса, а стерический фактор – в пределах между $P = I$ и оценкой, приведенной в табл.2. Количественный расчет может быть проделан только при известной структуре и свойствах активированного комплекса.

5.10. Тримолекулярные реакции

Для тримолекулярной реакции между молекулами А, В, С, отношение поступательных статсумм активированного комплекса и исходных молекул выражается через произведение поступательных статсумм относительного движения молекул А и В и относительного движения составной молекулы АВ и молекулы С:

$$\frac{\tilde{Z}_n^{\neq}}{\tilde{Z}_n^A \tilde{Z}_n^B \tilde{Z}_n^C} = \frac{1}{\tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{A, B} \tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{AB, C}} \quad (5.80)$$

Легко проверить, что результат не зависит от порядка выбора молекул. Таким образом, для тримолекулярной реакции формула метода активированного комплекса может быть записана так:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{1}{\tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{A, B} \tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{AB, C}} \frac{\tilde{Z}_{\text{вр}}^{\neq} \tilde{Z}_{\text{кол}}^{\neq}}{\tilde{Z}_{\text{вр}}^A \tilde{Z}_{\text{вр}}^B \tilde{Z}_{\text{вр}}^C \tilde{Z}_{\text{кол}}^A \tilde{Z}_{\text{кол}}^B \tilde{Z}_{\text{кол}}^C} e^{-E_0/kT} \quad (5.81)$$

Оценим предэкспоненциальный множитель константы скорости тримолекулярной реакции в модели предельно "рыхлого" активированного комплекса. Рассуждая точно так же, как и в случае бимолекулярной реакции, получим

$$A = \frac{kT}{h} \frac{\tilde{Z}_{\text{вр}}^{(3)}(\Delta)}{\tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{A, B} \tilde{Z}_{n, \text{отн}}^{AB, C}}, \quad (5.82)$$

где $\tilde{Z}_{\text{вр}}^{(3)}(\Delta)$ – вращательная статсумма системы масс m_A , m_B и m_C , расположенных в вершинах треугольника со сторонами

R_{AB} , R_{AC} , R_{BC} . Для оценки используем ранее полученное соотношение для числа двойных столкновений $\tilde{Z}_0 = \frac{kT}{h} \frac{\tilde{Z}_n^{(1)2}}{\tilde{Z}_n^{(1)3}}$. Учитывая это, получим

$$A \sim (\tilde{Z}_0)^2 \frac{h}{kT} \frac{1}{\tilde{Z}_{\text{вр}}^{(1)}} \sim (5 \cdot 10^{-10})^2 / (10^{13} \cdot 10) \sim 3 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с} \quad (5.83)$$

5.11. Квантовая формулировка метода переходного состояния

Для учета квантовых эффектов в теории активированного комплекса вносятся следующие изменения:

1. Используются квантовые статистические суммы (там, где необходимо).

2. Вместо высоты барьера E_0 берется высота барьера с учетом энергии нулевых колебаний реагентов и активированного комплекса (рис.31):

$E_0 \rightarrow E_a = E_0 + E_Z^{\neq} - E_Z$, где $E_Z = 1/2 \sum h\nu_i$, $E_Z^{\neq} = 1/2 \sum h\nu_i^{\neq}$ – энергии нулевых колебаний исходных молекул и активированного комплекса.

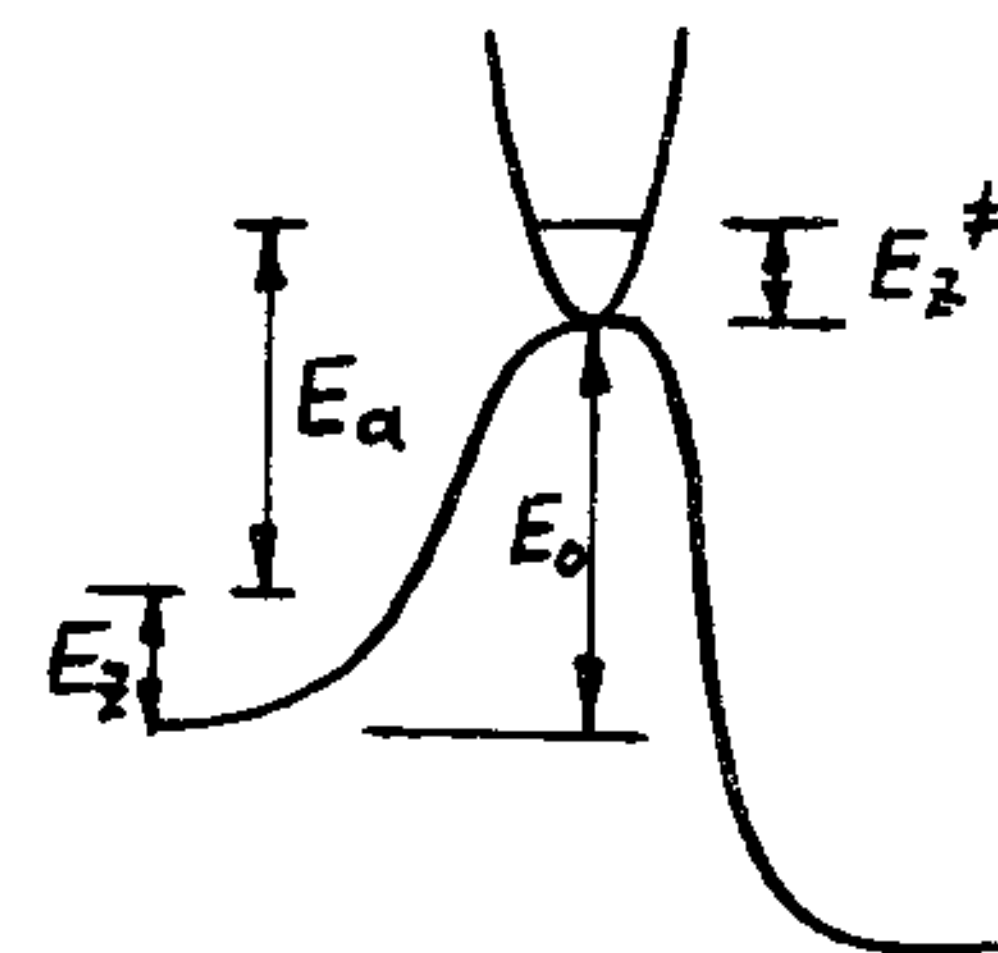


Рис.31

3. Вводится трансмиссионный коэффициент χ , который должен учесть эффекты туннельного прохождения под барьером и надбарьерного отражения.

Окончательно в квантовой формулировке основная формула метода активированного комплекса записывается следующим образом:

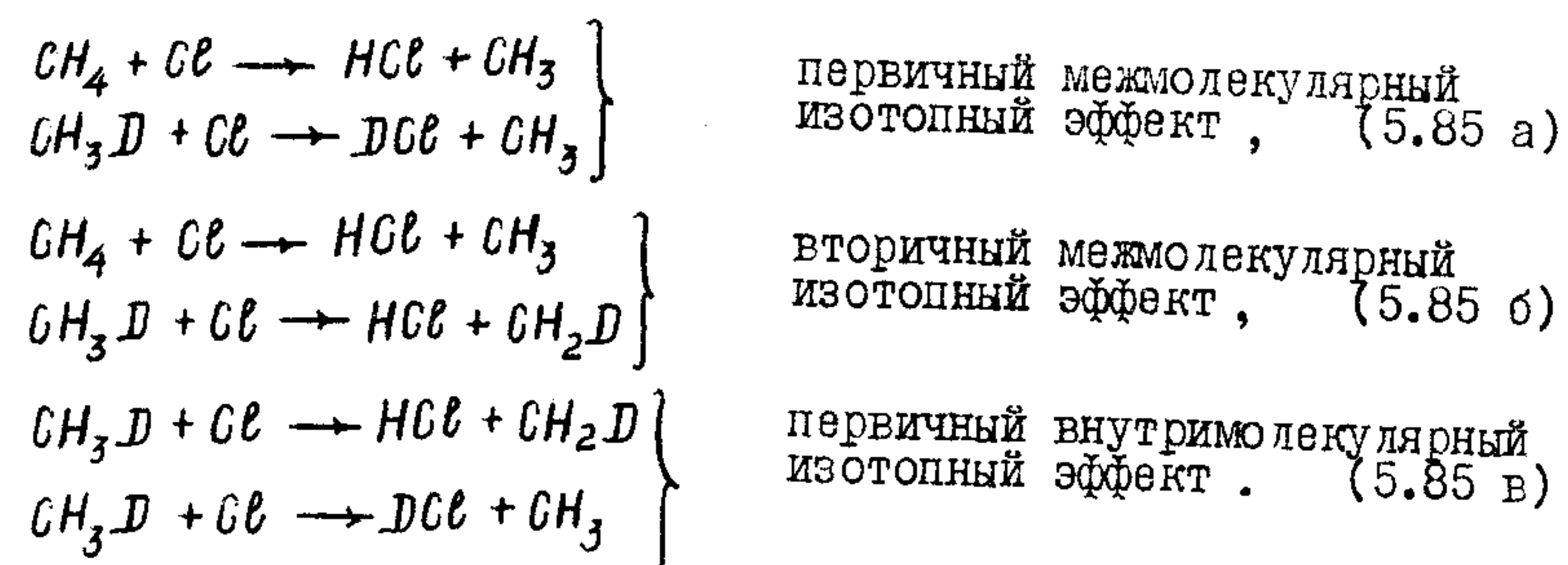
$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\tilde{Z}^{\neq}}{\tilde{Z}_{\text{исх. молекул}}} e^{-\frac{E_0 + E_Z^{\neq} - E_Z}{kT}} \quad (5.84)$$

5.12. Кинетический изотопный эффект

Изменение константы скорости химической реакции при изменении изотопного состава реагирующих молекул называется кинетическим изотопным эффектом. Теория активированного комплекса позволяет понять природу кинетических изотопных эффектов и рассчитать их величину. Изотопное замещение не изменяет адиабатических поверхностей потенциальной энергии, а следова-

тельно, высоту барьера E_0 , геометрию и силовые постоянные исходных молекул и активированного комплекса. Однако замещение легкого изотопа на более тяжелый приводит к изменению масс молекул, их моментов инерции, частот колебаний и энергий нулевых колебаний. Когда константа скорости молекул с легкими изотопами больше скорости молекул с тяжелыми изотопами, говорят о нормальном изотопном эффекте, в обратном случае — об обратном изотопном эффекте. Изотопные эффекты, наблюдающиеся при изотопном замещении ядра, координата которого вносит существенный вклад в координату реакции, называются первичными. Если же замещается ядро, координата которого существенным образом не входит в координату реакции, то говорят о вторичном изотопном эффекте. При сравнении реакционной способности различных изотопно-замещенных молекул — о межмолекулярном изотопном эффекте; при сравнении констант скорости реакций одних и тех же молекул реагентов, приводящих к различному распределению изотопов в продуктах реакции, — о внутримолекулярном.

Например:



Относительные изменения массы при изотопном замещении невелики ($^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$, $1/12$, $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$, $1/14$ и т.д.) за исключением замещения атомов водорода на дейтерий и тритий. В этом случае могут наблюдаться существенные кинетические эффекты. В рамках данного курса нет возможности подробно рассмотреть все особенности кинетических изотопных эффектов. Приведем лишь качественные соображения.

I. Изменения масс реагирующих молекул при изотопном замещении обычно невелики (за исключением реакций H и H_2), и из-

менения поступательных статсумм вносят небольшой вклад в изотопный эффект.

2. То же можно сказать и о изменении моментов инерции. Заметный вклад в изотопный эффект вращательные статсуммы вносят при реакции молекул, моменты инерции которых определяются замещающими ядрами, такими как H_2 , CH_4 , PH_3 , SiH_4 и т.д.

3. Колебательные статсуммы обычно "заморожены", $\bar{\nu}_{\text{кол}} \approx 1$, и не изменяются при изменении частот. При высоких температурах можно ожидать вклад $\sim \sqrt{2}$ при замещении водорода на дейтерий.

4. Изменение энергии активации за счет изменения энергии нулевых колебаний обычно вносит основной вклад, так как входит в выражение для константы скорости реакции в экспоненте.

В качестве примера оценим кинетический изотопный эффект в реакции (5.85 а). Рассмотрим только эффект, возникающий за счет энергии нулевых колебаний. Пренебрегая изменением статистических сумм, получим

$$\frac{k_H}{k_D} \sim e^{\frac{E_a^{(D)} - E_a^{(H)}}{kT}} \quad (5.86)$$

Прежде чем вычислять разность энергий активации, которая определяется разностями энергий нулевых колебаний, необходимо разобраться со структурой колебаний исходных молекул и активированного комплекса.

Исходную молекулу будем рассматривать как состоящую из фрагмента $\text{R}=\text{CH}_3$ и атома H (или D), а активированный комплекс — из фрагмента CH_3 , атома H (или D) и атома Cl. Свободный фрагмент CH_3 имеет $4 \cdot 3 - 6 = 6$ внутренних колебаний, три валентных (растяжение связей C-H) и три деформационных колебания (изменение углов $\propto (\text{H}-\text{C}-\text{H})$). Молекула CH_3D (или CH_4) имеет девять колебаний. В дополнение к "внутренним" колебаниям фрагмента CH_3 добавляются валентное колебание C-D (или C-H) и два деформационных, условно соответствующих изменениям углов, которые характеризуют положение атома D (или H) относительно группы CH_3 . Активированный комплекс $\text{R}-\text{H}-\text{Cl}$ имеет $3 \cdot 6 - 6 - 1 = 11$ колебаний. Одна степень свободы, соответствующая координате реакции, в активированном комплексе отсутствует. Из девяти колебаний исходной молекулы в активированном комплексе остаются восемь. Давшее существенный вклад валентное колебание C-D (или C-H) исчезает. Дополнительно появляются

три колебания: симметричное валентное $\bar{R}-H-\bar{C}\bar{C}$ и два деформационных $\uparrow R-H \searrow C\bar{C} \uparrow$ (H может колебаться в двух взаимно-перпендикулярных направлениях). Координате реакции соответствует антисимметричное валентное "колебание" $\bar{R}-\bar{H}-\bar{C}\bar{C}$. В нулевом приближении будем считать, что частоты внутренних колебаний фрагмента CH_3 не изменяются при переходе к активированному комплексу. Такое же предположение примем и относительно двух "внешних" колебаний группы CH_3 относительно C-D (или C-H). Будем считать, что частота валентного симметричного колебания активированного комплекса не изменяется при изотопном замещении. И наконец, пренебрежем вкладом деформационных колебаний активированного комплекса (частота которых существенно ниже частоты валентных колебаний) в изменение энергии нулевых колебаний. В рамках таких приближений разность $E_a^{(D)} - E_a^{(H)}$ определяется только вкладом валентного колебания C-D (C-H), переходящего в координату реакции:

$$E_a^{(D)} - E_a^{(H)} = E_{\bar{z}}^{(D)} - E_{\bar{z}}^{(H)} = E_{\bar{z}}^{(D)} + E_{\bar{z}}^{(H)} \approx \approx \frac{1}{2} h(\nu_{C-H} - \nu_{C-D}). \quad (5.87)$$

Так как $\nu_{C-H}/\nu_{C-D} \approx \sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2}$, то

$$E_a^{(D)} - E_a^{(H)} \approx h\nu_{C-H} \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx 0,15 h\nu_{C-H}. \quad (5.88)$$

Подставляя это выражение в (5.86) и принимая $\nu_{C-H} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ ($kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$), получаем

$$K_H/K_D \approx \exp\left(\frac{0,15 \cdot 3000}{200}\right) = \exp(2,25) \approx 10.$$

Таким образом, в реакции (5.85 а) мы имеем нормальный изотопный эффект ($K_H/K_D > 1$). Следует отметить, что из-за грубости сделанных предположений полученная цифра для изотопного эффекта является лишь оценочной. Однако она показывает, что при замещении водорода на дейтерий кинетический изотопный эффект может достигать большой величины (и еще большей, до 10^2 и более, при понижении температуры).

Для протекающих при низких температурах туннельных реакций изотопный эффект имеет иную природу: он обусловлен сильной зависимостью вероятности туннелирования от массы туннелирующей частицы и может быть очень большим.

Расчеты по теории активированного комплекса неплохо согласуются с экспериментом. Ниже приводится сравнение вычисленных предэкспонентов с экспериментальными для некоторых реакций.

Реакция	$A_{\text{расч}}$ (моль/см ³ ·с)	$A_{\text{эксп}}$ (моль/см ³ ·с)
$CC + CH_4 \rightarrow HCC + CH_3$	$10^{13,4}$	$10^{13,35}$
$CC + C_2H_6 \rightarrow HCC + C_2H_5$	$10^{13,48}$	$10^{13,95}$

Обычно эксперимент и результаты расчета по теории переходного состояния согласуются в пределах множителя 2 - 3.

5.13. Недостатки и ограничения метода переходного состояния

1. Если рассматривается неадиабатическая реакция (связанная с переходом изображающей точки с одной поверхности потенциальной энергии на другую) и область перехода совпадает с активированным комплексом, то в этом случае вероятность неадиабатического перехода может быть учтена трансмиссионным коэффициентом. Однако в этом случае неясно, относящиеся к которой из двух поверхностей потенциальной энергии статсуммы необходимо использовать.

2. Когда на поверхности ППЭ есть барьер, активированный комплекс определяется надежно. Однако бывают случаи, когда барьер отсутствует (например, при рекомбинации свободных радикалов). При этом возникают некоторые трудности в выборе критической поверхности S^\ddagger . Однако даже тогда существуют соображения о выборе S^\ddagger , которая должна выбираться таким образом, чтобы константа скорости была минимальной (вариационная теория). Обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного курса. Во всяком случае необходимо выбирать S^\ddagger таким образом, чтобы небольшие вариации ее не оказывали существенного влияния на результат.

3. Теория активированного комплекса - существенно равновесная теория. Предполагается, что реакция не приводит к нарушению равновесной функции распределения. Для мономолекулярных реакций это справедливо в области высоких давлений. Для бимолекулярных реакций нарушение функции распределения по посту-

пательным степеням свободы из-за быстрой скорости релаксации поступательной энергии невелико. Внутренние степени свободы (колебательные) релаксируют значительно медленнее, и реакция может нарушать равновесное распределение энергии этих степеней свободы.

4. Метод неприменим (по крайней мере, в изложенном варианте), если разные степени свободы имеют различные температуры, заданные начальными условиями. Такая ситуация реализуется в расширяющихся струях ($T_{\text{пост}} < T_{\text{вр}} < T_{\text{кол}}$), в ударных трубах, при лазерном возбуждении колебаний молекул ($T_{\text{кол}} > T_{\text{пост}}$). Для расчета скорости реакции в этих (неравновесных) ситуациях необходимо знать функцию распределения и константы скорости реакций из определенных внутренних состояний. Такую информацию дают расчеты динамики движения на поверхности потенциальной энергии, описывающей химическую реакцию.

Глава 6. ТИПЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Цель данной главы – дать представление о типах элементарных реакций и характерных энергиях активации. Элементарные реакции можно разбить на две большие группы:

1. Реакции, протекающие с разрывом или (и) образованием только одной связи.

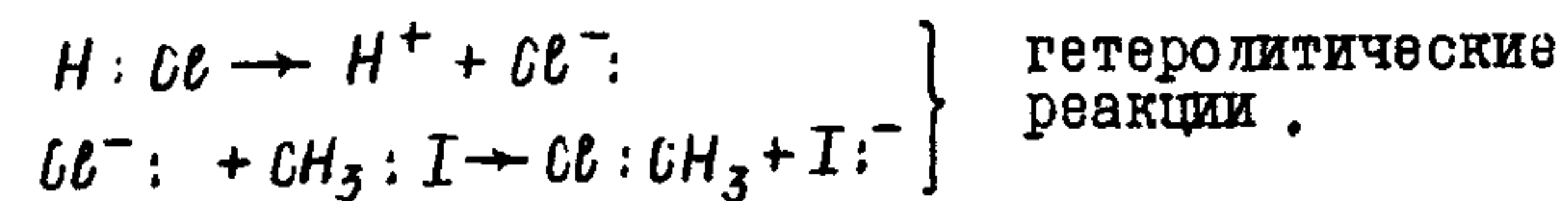
2. С разрывом или (и) образованием нескольких химических связей. Это согласованные (или синхронные, молекулярные) реакции.

Реакции называются:

а) гомолитическими, если разрываются или (и) образуются новые электронные пары (обычно это реакции свободных радикалов);

б) гетеролитическими, если разрыв и образование связей идет без разрыва и образования электронных пар. (такими реакциями являются обычно реакции с участием ионов).

Например:
$$\left. \begin{array}{l} H_2 \rightarrow H + H; \quad H : H \rightarrow H \cdot + H \cdot \\ H \cdot + Br : Br \rightarrow H : Br + Br \cdot \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{гомолитические} \\ \text{реакции} \end{array}$$

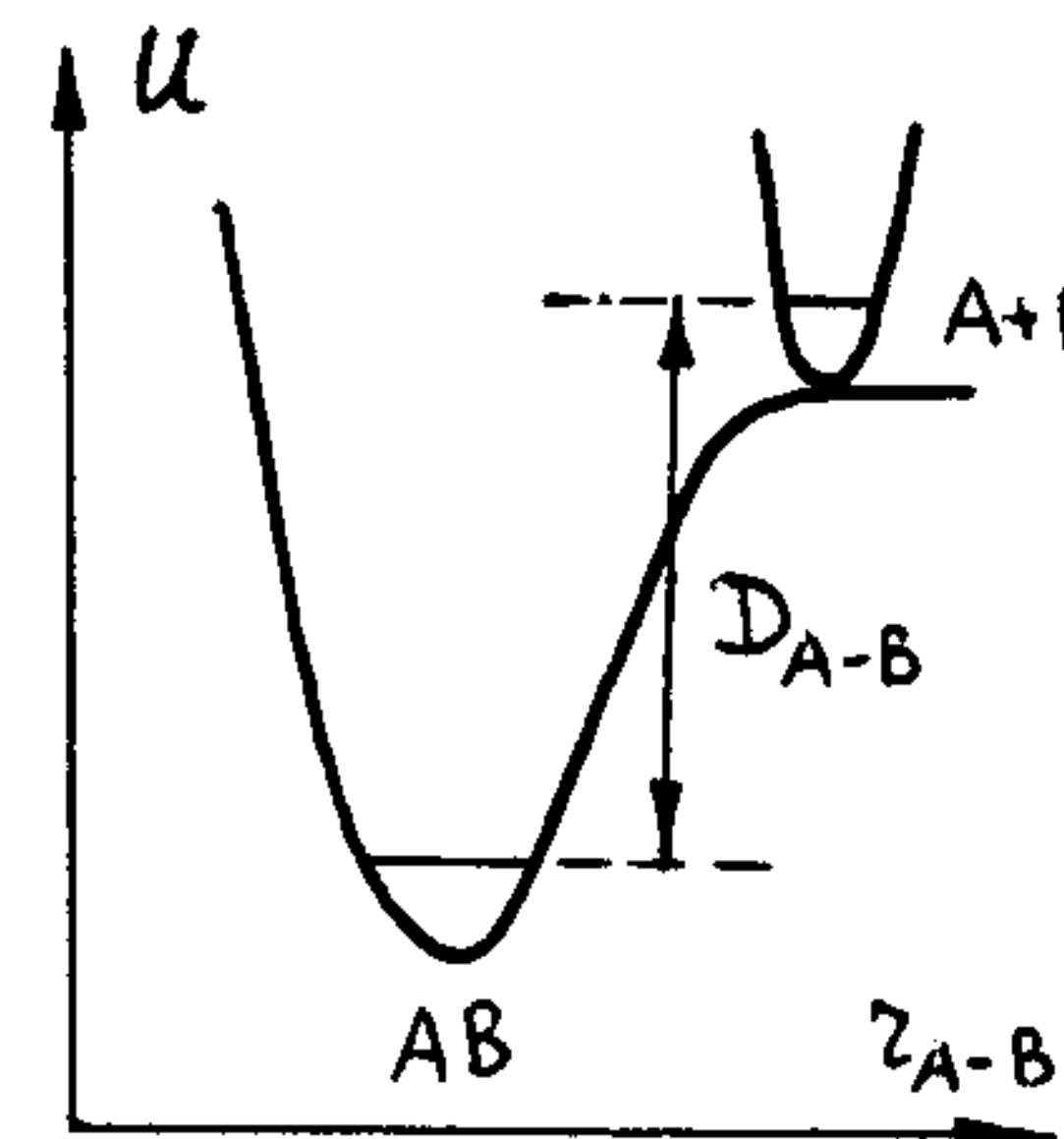


6.1. Радикальные реакции

1. Распад молекул на свободные радикалы.

Рекомбинация радикалов.

Распад молекул на свободные радикалы обычно протекает без дополнительного барьера на кривой зависимости энергии от координаты реакции (рис.32)



Поэтому энергия активации этого процесса близка к энергии разрыва связи между фрагментами A и B:

$$E_a \approx D_{A-B} \quad (6.2)$$

По порядку величины энергия связи обычно лежит в диапазоне 50 – 150 ккал/моль.

Рис.32

При типичных энергиях связи (~ 100 ккал) свободные радикалы могут образовываться из стабильных молекул лишь при высоких температурах (за счет термической диссоциации). Исключение составляют соединения с малой энергией связи, такие как F_2 , I_2 , перекиси ($D \sim 30-40$ ккал/моль).

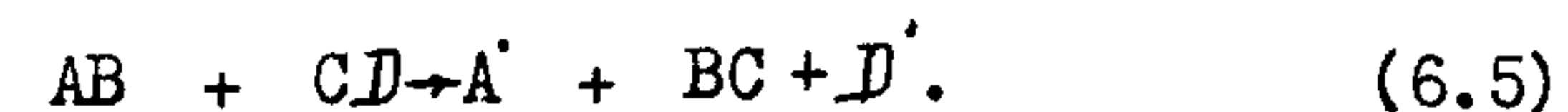
Процессом, обратным реакции термической диссоциации молекул на радикалы, является рекомбинация радикалов с образованием стабильной молекулы



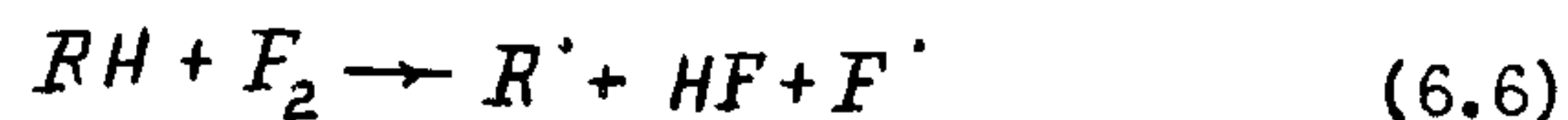
Поскольку, как уже говорилось, на кривой зависимости энергии от координаты реакции в этом случае обычно нет дополнительного барьера (или есть, но небольшой), то энергия активаций реакций рекомбинации радикалов близка к нулю

$$E_a \approx 0 \quad (6.4)$$

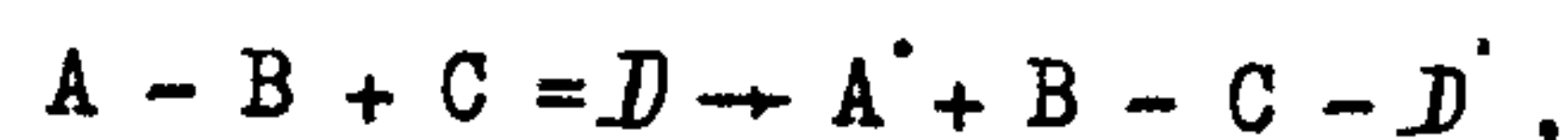
2. Образование радикалов при реакциях насыщенных молекул.



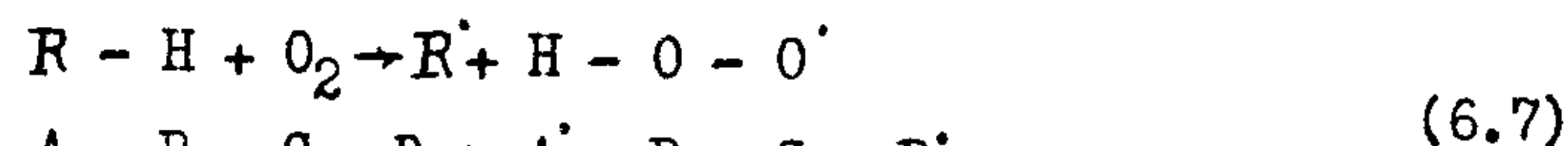
Такие процессы становятся возможными, если связь BC прочная. Можно ожидать, что реакция (6.5) будет протекать с заметной скоростью, если тепловой эффект ее $Q = D_{B-C} - D_{A-B} - D_{C-D}$ положительный или небольшой отрицательной величины. Это может быть, если $D_{B-C} > D_{A-B} + D_{C-D}$. Например, в реакции



$D_{R-H} = 90-100$ ккал/моль (RH - углеводород), $D_{F-F} = 38$ ккал/моль, а $D_{H-F} = 135$ ккал/моль. Существуют модификации этого механизма



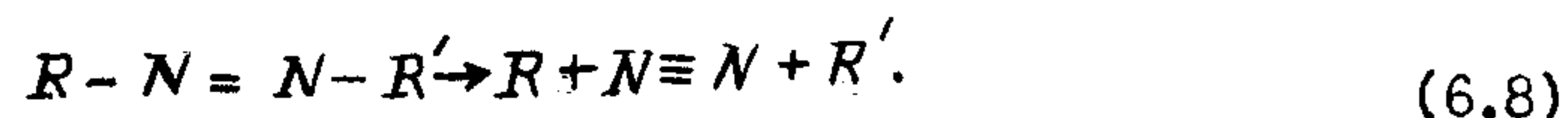
например,



и



например,



3. Радикальные реакции замещения.

Для реакций замещения



тепловой эффект может быть как положительным, так и отрицательным.

$$Q = D_{A-B} - D_{B-C} \quad (6.10)$$

На зависимости энергии от координаты реакции обычно имеется барьер, типичная величина которого $E \approx 0 - 20$ ккал/моль (рис. 33). Таким образом, экзотермические реакции замещения имеют

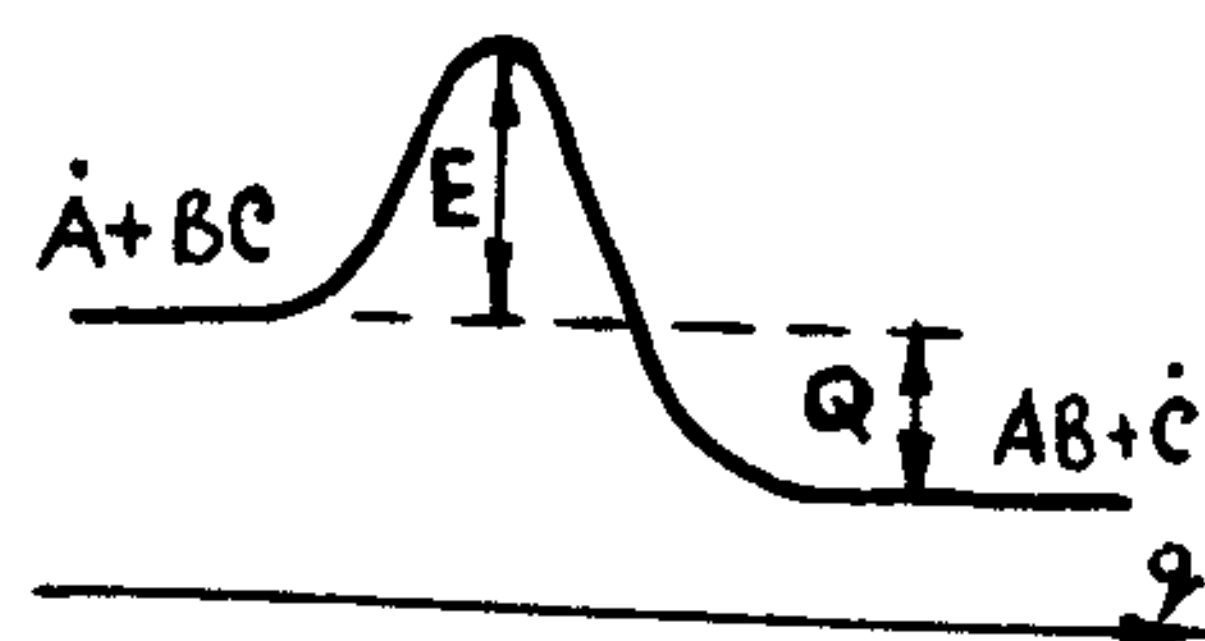


Рис. 33

относительно небольшую энергию активации и поэтому протекают со значительными скоростями.

Энергия активации химической реакции является важнейшим параметром, определяющим ее скорость. Изменение энергии активации реакции на величину $2,303RT$ приводит к изменению скорости реакции на порядок. Так, при комнатной температуре $2,303RT = 1,38$ ккал/моль, и

энергия активации в 14 ккал/моль приводит к падению скорости реакции на 10 порядков.

Для последовательности однотипных реакций замещения существует корреляционная зависимость между энергией активации и тепловым эффектом реакции. В ряду однотипных реакций энергия активации тем меньше, чем больше тепловой эффект реакции.

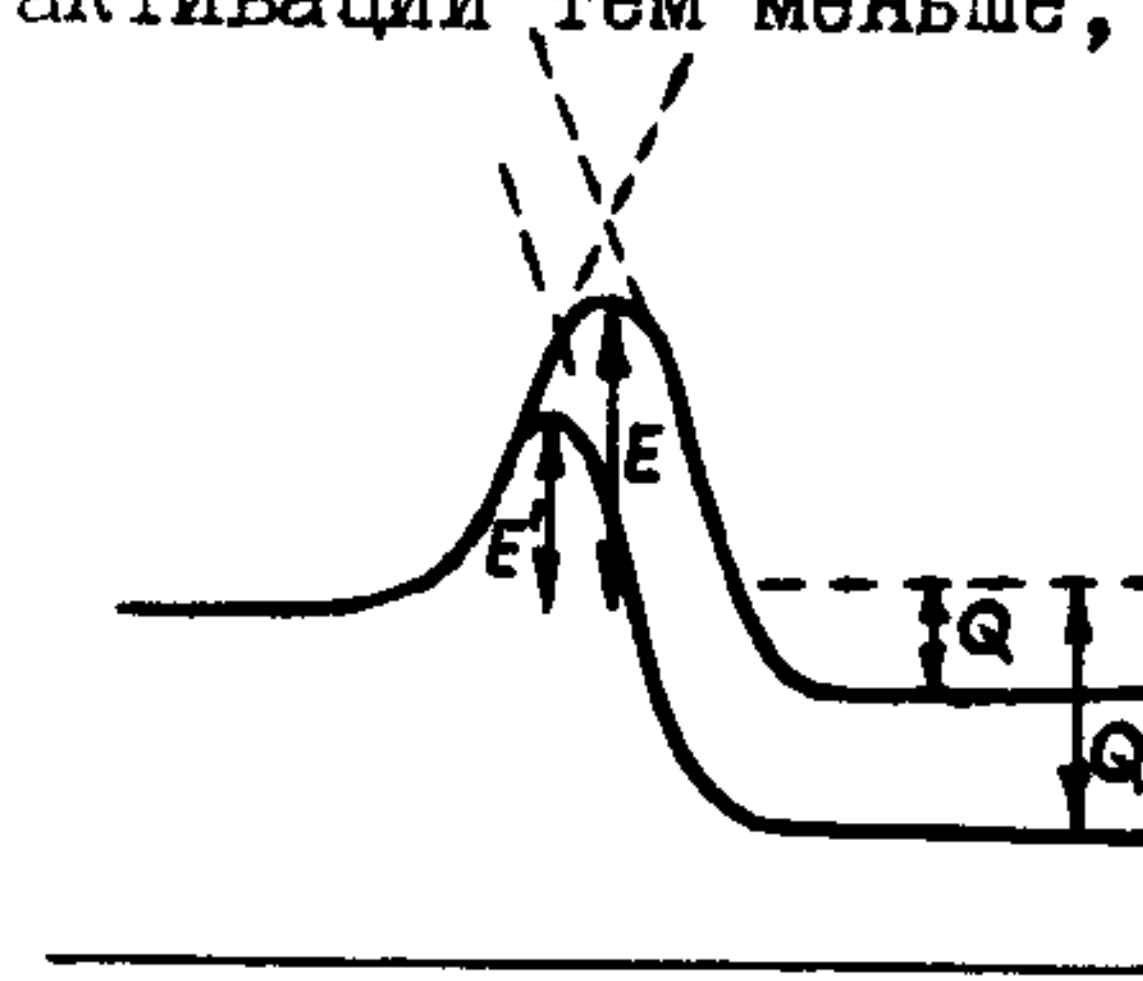


Рис. 34

На рис. 34 проиллюстрировано происхождение такой зависимости. Приближенно эта зависимость может быть выражена линейным соотношением

$$E = \beta - \alpha Q \quad (6.11)$$

(зависимость Эванса - Поляни). В этой формуле β , α - некоторые постоянные, характерные для данного типа реакций, при переходе к другому классу реакций α и β изменяются. Формула записывается в таком виде для экзотермического направления протекания реакции, для обратной реакции энергия активации $E' = E + Q$. Если при расчете по формуле (6.11) высота барьера получается отрицательной, то ее следует положить равной нулю.

Чем шире класс рассматриваемых реакций, тем хуже выполняется соотношение (6.11) (с единичными коэффициентами β и α). Для широкого круга реакций типа $H + RH \rightarrow H_2 + R$, $H + RX \rightarrow HX + R$, $Na + RX \rightarrow NaX + R$, $CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R$, $CH_3 + RX \rightarrow CH_3X + R$, $OH + RH \rightarrow H_2O + R$ ($X = Cl, Br$) приближенно выполняется соотношение (6.11) с $\alpha = 0,25$, $\beta = 11,5$ ккал/моль:

$$E = 11,5 \text{ ккал/моль} - 0,25 Q \quad (6.12)$$

Закономерность, выражаемая этим соотношением, называется правилом Поляни - Семенова. Точность определения энергии активации для этих типов реакций по правилу Поляни - Семенова около $\pm 1,5$ ккал.

В реакциях других типов параметры α и β могут сильно отличаться от параметров правила Поляни - Семенова. Такие отклонения наблюдаются, например, в реакциях атомов галогенов $X + RH \rightarrow HX + R$ ($X = F, Cl, Br, I$). Для реакций атомов Cl с углеводородами, например, $\beta = 1,5$ ккал, $\alpha \approx 0,1$.

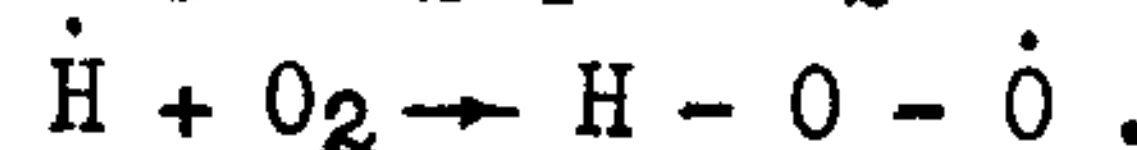
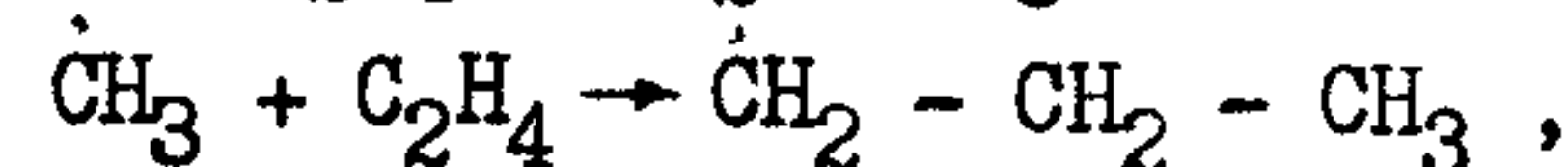
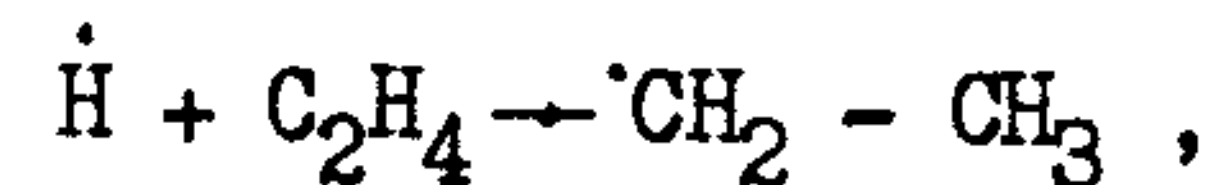
Существуют также другие эмпирические методы расчета энергий активации реакций исходя из свойств реагентов и продуктов реакции (методы Сабо, Бенсона, Спирина, Моина, Кагия). Они подробно описаны в /3/ и здесь рассматриваться не будут.

4. Реакции присоединения радикалов.

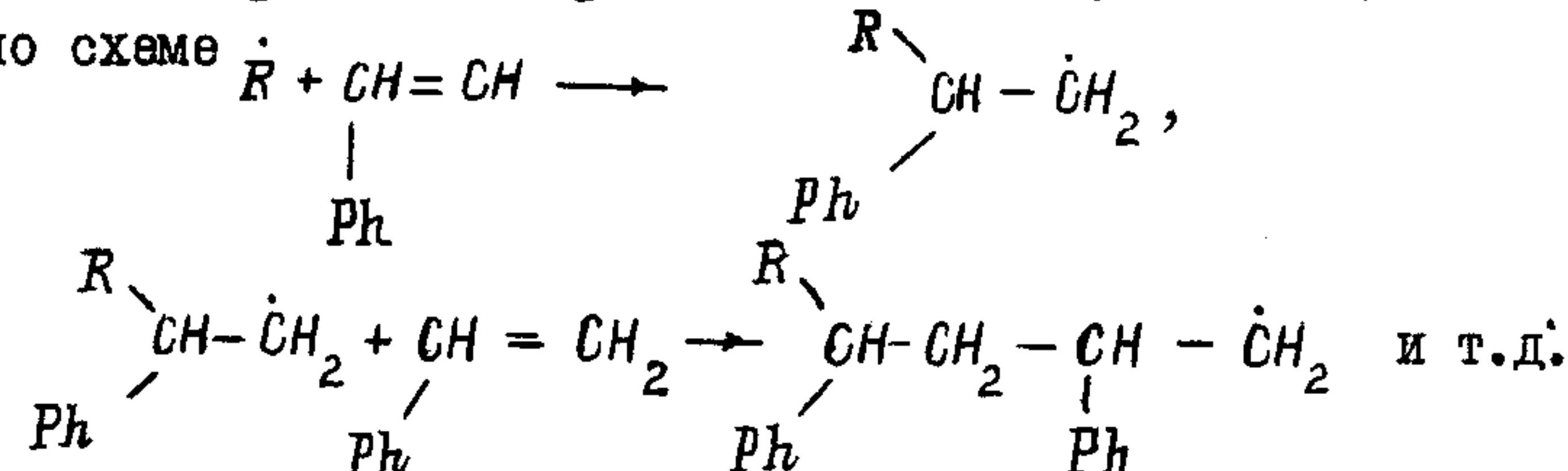
Свободные радикалы могут легко присоединяться по краткой связи:



Такие реакции обычно сопровождаются большим тепловым эффектом, поскольку образующаяся σ -связь обычно более прочная, чем разрываемая кратная связь. Поэтому энергия активации в таких реакциях невелика и они идут с большими скоростями. Например:



Реакции такого типа нередко лежат в основе процессов радикальной полимеризации. Образование полистирола, например, идет по схеме



Библиографический список

1. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозофазных реакций. М.: Наука, 1974.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974.
3. Термические бимолекулярные реакции в газах / В.Н.Кондратьев, Е.Е. Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский. М.: Наука, 1976.
4. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1976
5. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
6. Веденеев В.И., Лебедев Я.С., Энтелис С.Г. Химическая кинетика. М.: Физ.-техн. ин-т, 1974.

О г л а в л е н и е

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	5
I.1. Стехиометрическое уравнение реакции	-
I.2. Простые (элементарные) и сложные химические процессы, механизм реакции	6
I.3. Гомогенные и гетерогенные реакции	7
I.4. Замкнутые и открытые системы	-
I.5. Скорость химической реакции	-
I.6. Единицы измерения концентрации и скорости реакции	9
I.7. Закон действующих масс	10
I.8. Константа скорости химической реакции	12
I.9. Размерность константы скорости	14
I.10. Температурная зависимость константы скорости	-
I.11. Аррениусовские координаты. Энергия активации	15
I.12. Закон действующих масс с учетом микроскопических состояний	16
I.13. Тепловой эффект реакции. Эндотермические и экзотермические реакции, эндотермические и экзотермические реакции	17
I.14. Дифференциальное сечение реакции	-
Глава 2. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ	21
2.1. Необратимая реакция первого порядка	-
2.2. Необратимая реакция второго порядка	22
2.3. Необратимая реакция третьего порядка	24
2.4. Обратимые реакции	-
2.5. Константа равновесия	26
2.6. Принцип детального равновесия	27
Глава 3. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	31
3.1. Последовательные и параллельные реакции	-
3.2. Метод квазистационарных концентраций	34
3.3. Точность метода квазистационарных концентраций	37
3.4. Лимитирующая стадия сложного процесса. Сложение кинетических сопротивлений	39
3.5. Реакции в сосуде переменного объема	40
3.6. Неизотермические реакции	41
3.7. Тепловой взрыв	-

Глава 4. РЕАКЦИИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ	45
4.1. Реактор идеального перемешивания	-
4.2. Реактор идеального вытеснения	50
Глава 5. МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ	52
5.1. Теория столкновений	-
5.2. Поверхность потенциальной энергии	53
5.3. Модель линии центров	57
5.4. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана	59
5.5. Метод переходного состояния	62
5.6. Некоторые сведения из статистической термодинамики	66
5.7. Статистические суммы	69
5.8. Мономолекулярные реакции	74
5.9. Бимолекулярные реакции	76
5.10. Тримолекулярные реакции	80
5.11. Квантовая формулировка метода переходного состояния	81
5.12. Кинетический изотопный эффект	-
5.13. Недостатки и ограничения метода переходного состояния	85
Глава 6. ТИПЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ	86
6.1. Радикальные реакции	87
Библиографический список	90

НОВОСИБИРСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Методические указания
к курсу "ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА"

I. ТИПЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

I.1. Молекулярные реакции.
Сохранение орбитальной симметрии

Реакции между насыщенными молекулами протекают с разрывом и (или) образованием более чем одной связи. Обычно энергии активации таких реакций значительно выше, чем реакций с участием свободных радикалов, хотя в некоторых случаях энергии активации таких реакций невелики и они протекают с заметными скоростями.

Качественное представление о величине энергетического барьера в химической реакции можно получить, рассматривая поведение молекулярных орбиталей при протекании химической реакции (правила сохранения орбитальной симметрии (Вудворд, Гоффман, 1965).

Рассмотрим простейшую молекулярную реакцию между двумя молекулами водорода



протекающую через 4-центровый активированный комплекс. (Экспериментально эту реакцию можно наблюдать, например, исследуя изотопный обмен $H_2 + D_2 \longrightarrow 2HD$.) Оказывается, что в этой реакции активационный барьер очень большой по сравнению с реакцией атома водорода с молекулярным водородом (рис. I).

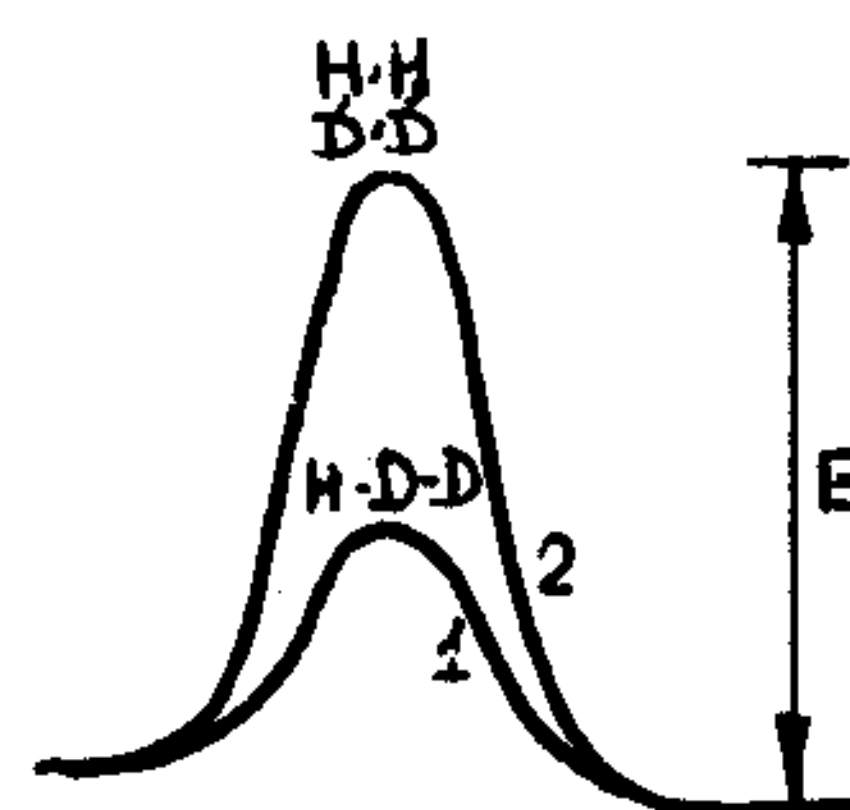
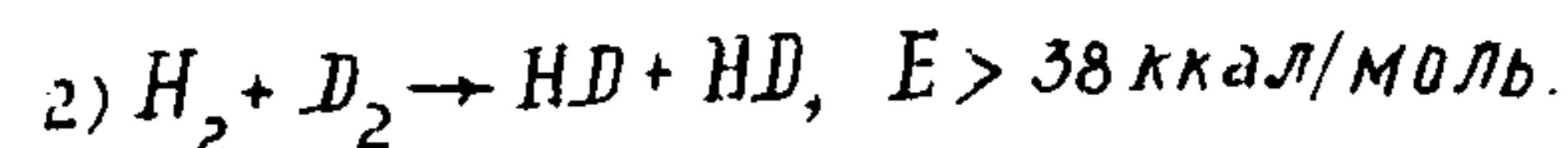
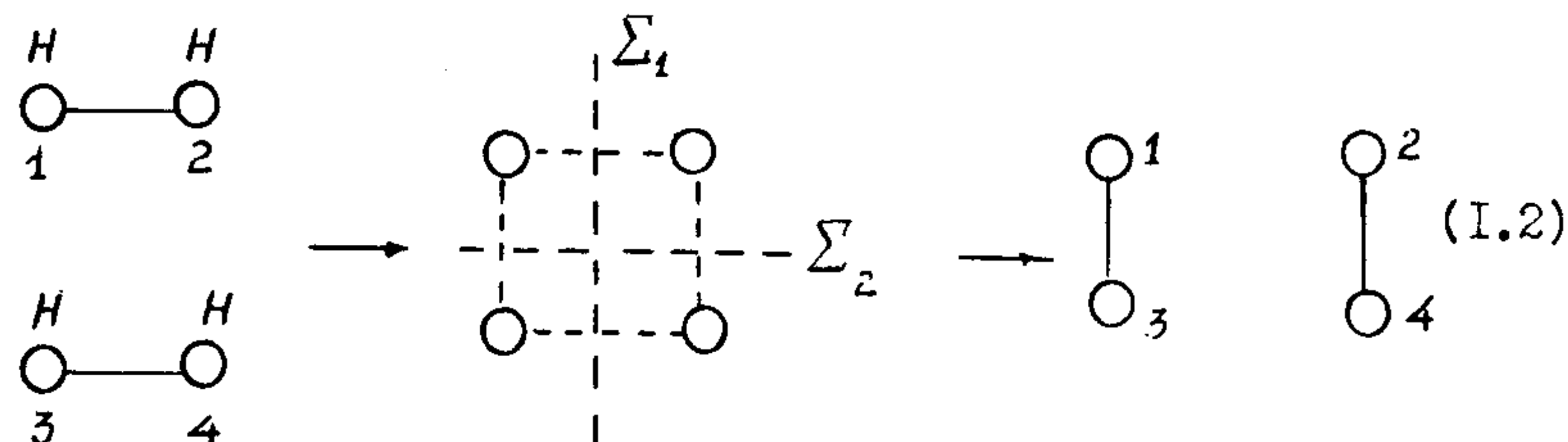


Рис. 1



По мере протекания первой реакции энергия образующейся связи компенсирует энергию, затрачиваемую на разрыв связи, и поэтому барьер невелик (по сравнению с энергией разрываемой связи ≈ 100 ккал). Почему же этого не происходит во втором случае, при реакции между двумя молекулами водорода?

Попытаемся понять это исходя из свойств симметрии молекулярных орбиталей. Рассмотрим реакцию (1.1)



В таком представлении по мере протекания реакции сохраняется симметрия системы относительно отражения в плоскостях Σ_1 и Σ_2 (перпендикулярных плоскости рисунка). Следовательно, молекулярные орбитали системы в каждый момент реакции могут быть расклассифицированы по симметрии – по поведению при отражении в плоскостях Σ_1 и Σ_2 . Согласно известной теореме квантовой механики, если волновая функция в начальный момент времени обладает определенной симметрией, присущей гамильтониану системы, то она будет обладать ей и во все последующие моменты времени. Схема наших рассуждений будет следующей:

1. Классифицируем орбитали исходных веществ и продуктов реакции по признакам симметрии с учетом симметрии активированного комплекса. (С точки зрения теории групп это звучит так: разлагаем представление, порождаемое молекулярными орбиталями, по неприводимым представлениям группы симметрии задачи.)

2. Исходя из поведения орбиталей относительно операций

симметрии, устанавливаем соответствие между орбиталями исходных веществ и продуктов. (Соответствие устанавливается между орбиталями исходных веществ и продуктов, преобразующимися по одинаковым неприводимым представлениям группы симметрии.) Такое соответствие называется корреляционной диаграммой.

3. Заполняем молекулярные орбитали электронами в соответствии с принципом Паули.

4. Исходя из вида корреляционной диаграммы и ее заполнения, оцениваем энергетику реакции по мере ее протекания.

Прежде чем рассматривать реакцию $H_2 + H_2$, рассмотрим химическую связь в молекуле водорода. В приближении МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей) молекулярная орбиталь электрона строится как линейная суперпозиция 1s орбиталей атомов водорода. Связывающая

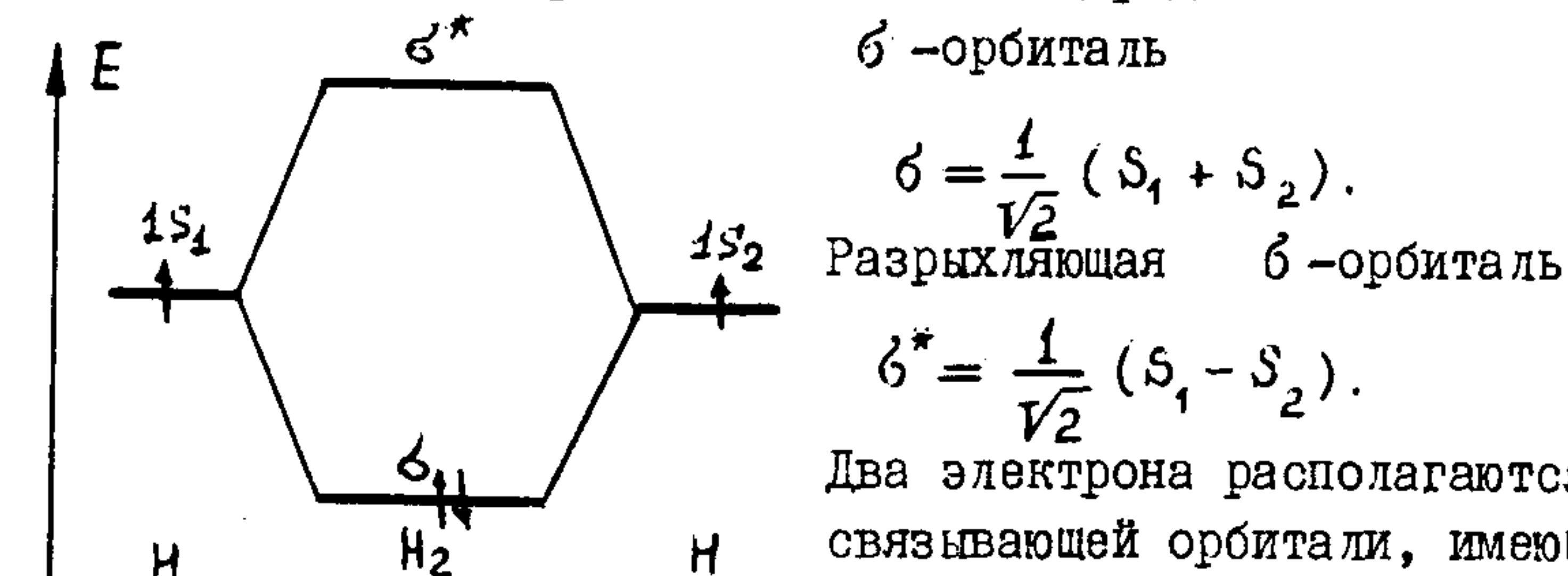
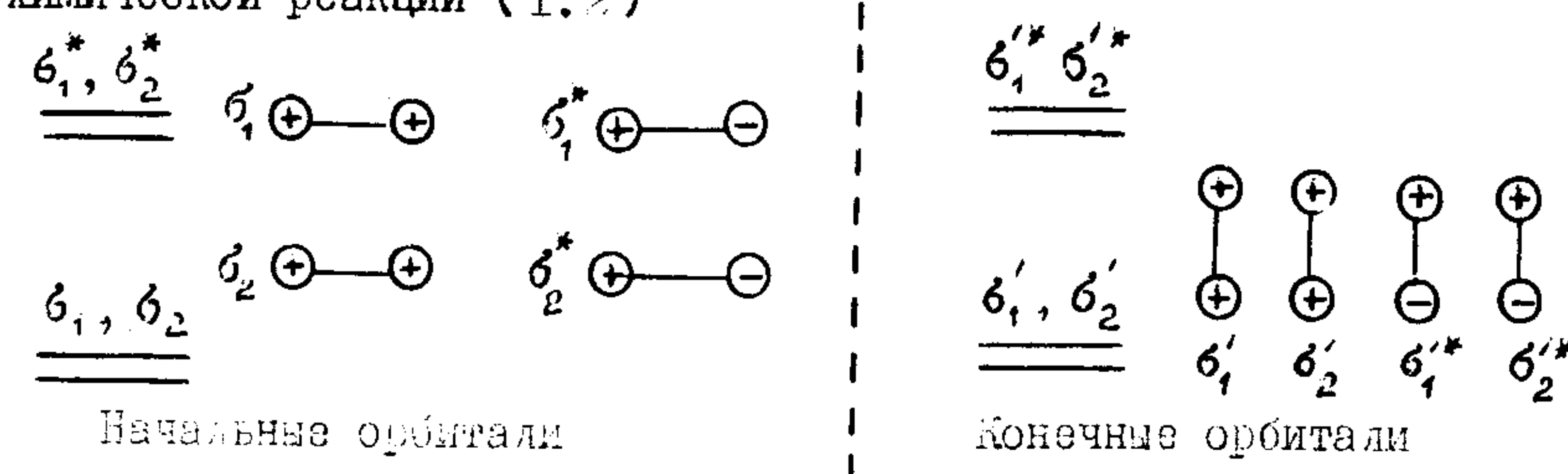


Рис. 2

1s-орбиталями атома водорода, что и обеспечивает связывание атомов водорода в молекулу (рис. 2). Конечно, приведенный вид молекулярных орбиталей очень приближенный. Но в дальнейшем нас будет интересовать только их симметрия. Более точные молекулярные орбитали должны обладать теми же свойствами симметрии.

Рассмотрим возможные молекулярные орбитали при протекании химической реакции (1.2)



Однако эти орбитали не обладают определенной симметрией относительно отражения в плоскостях Σ_1 и Σ_2 . Так, при отражении в плоскости Σ_2 орбиталь ϕ_1 переходит в ϕ_2 и наоборот, а не сама в себя. Однако из орбиталей, обладающих одинаковой энергией, можно построить комбинации, обладающие определенной симметрией. Будем обозначать их буквами S (симметричные) и A (антисимметричные) в зависимости от того, остаются ли они неизменными или меняют знак при отражении в плоскостях Σ_1 и Σ_2 . Такими комбинациями являются следующие:

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \oplus \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \oplus \text{---} \oplus \end{array} & |S_1 S_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2), \\ \begin{array}{c} \oplus \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \ominus \text{---} \ominus \end{array} & |S_1 A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2), \end{array}$$

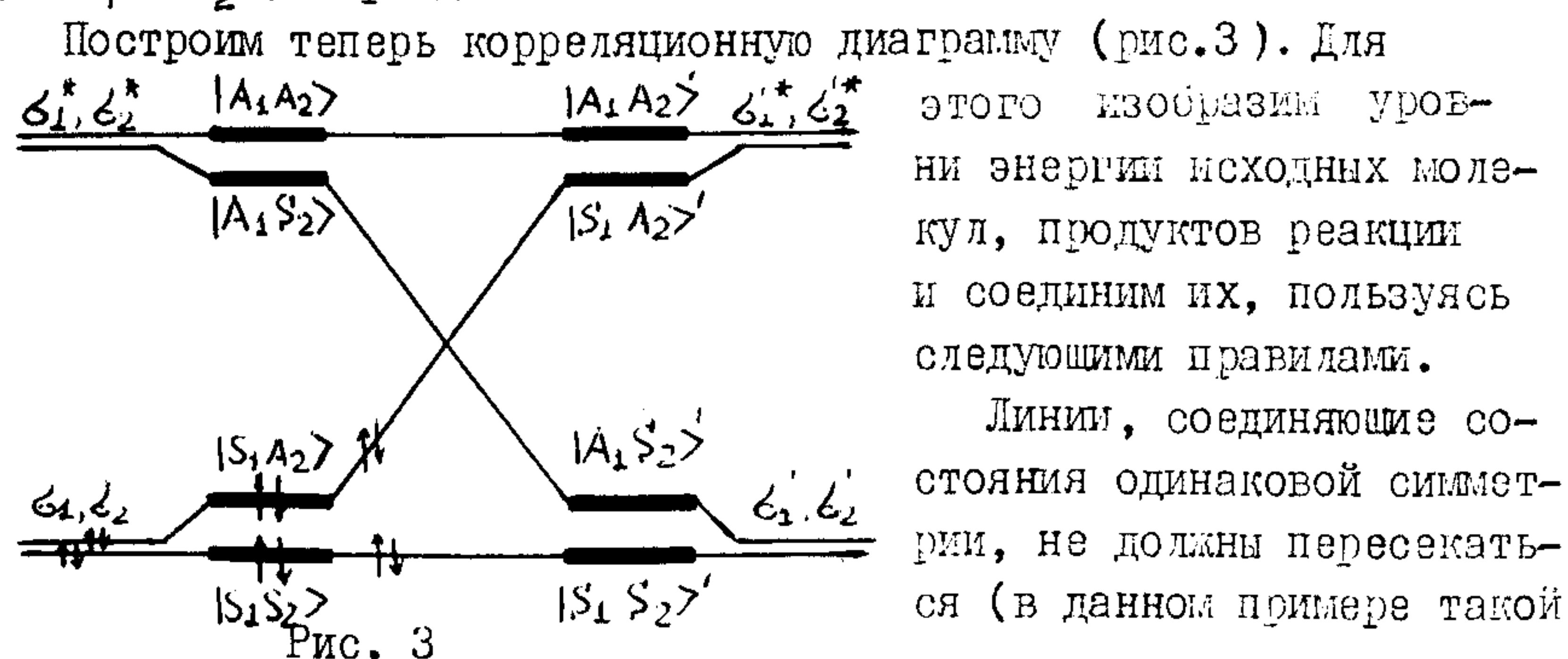
$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \oplus \text{---} \ominus \\ \vdots \\ \oplus \text{---} \ominus \end{array} & |A_1 S_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^* + \phi_2^*), \\ \begin{array}{c} \oplus \text{---} \ominus \\ \vdots \\ \ominus \text{---} \oplus \end{array} & |A_1 A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^* - \phi_2^*). \end{array}$$

Аналогично для продуктов реакции

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \oplus \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \oplus \text{---} \oplus \end{array} & |S_1 S_2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1' + \phi_2'), \\ \begin{array}{c} \oplus \text{---} \ominus \\ \vdots \\ \oplus \text{---} \ominus \end{array} & |A_1 S_2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1' - \phi_2'), \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \oplus \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \ominus \text{---} \ominus \end{array} & |S_1 A_2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1'^* + \phi_2'^*), \\ \begin{array}{c} \oplus \text{---} \ominus \\ \vdots \\ \ominus \text{---} \oplus \end{array} & |A_1 A_2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1'^* - \phi_2'^*). \end{array}$$

Когда молекулы находятся далеко, состояния типа $\phi_1 \pm \phi_2$ (и $\phi_1^* \pm \phi_2^*$) вырождены.



возможности нет). Теперь необходимо разместить четыре имеющихся электрона согласно принципу Паули (не более двух электронов на одной орбитали) и проследить за энергетическим поведением по ходу процесса.

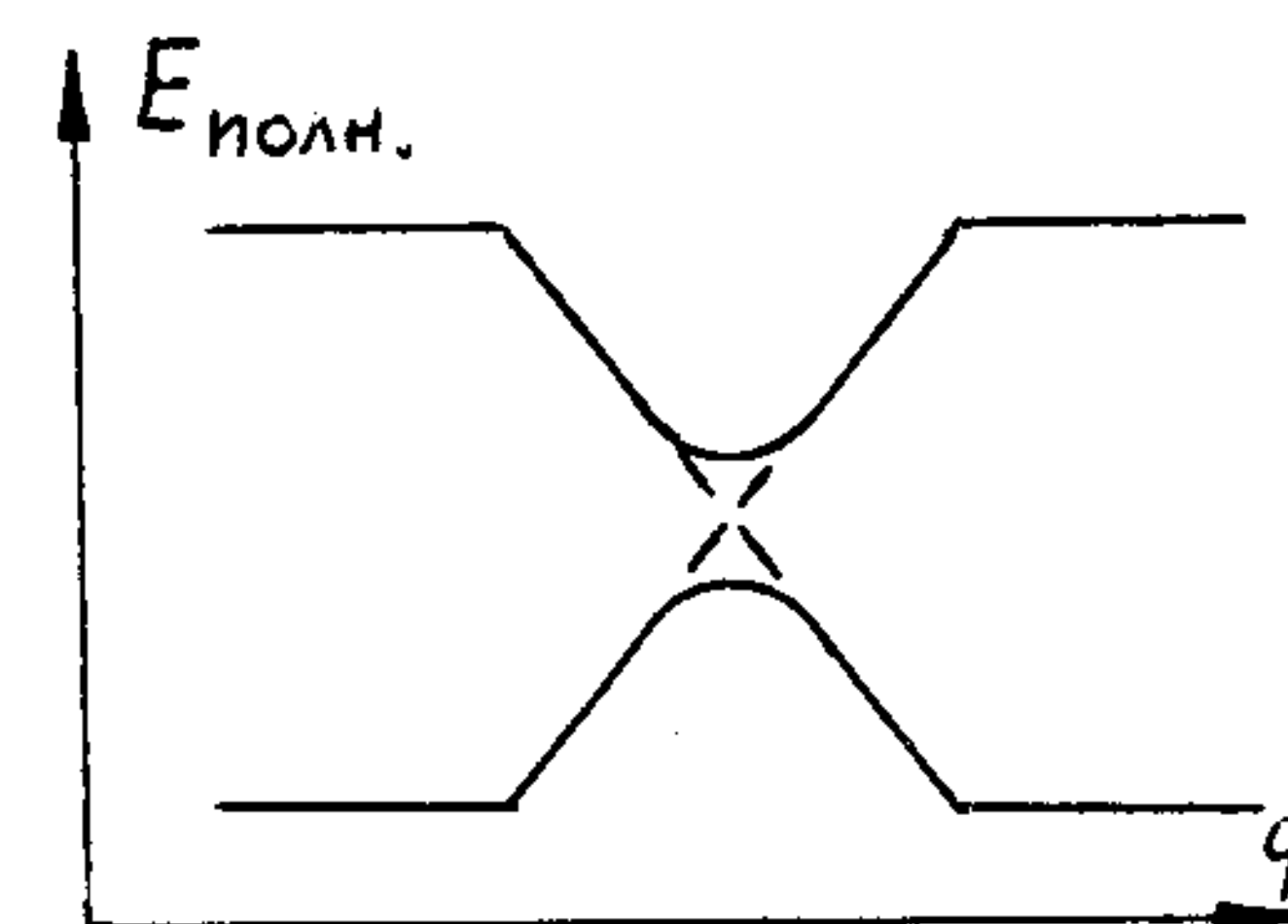


Рис. 4

Изменение полной энергии по ходу химической реакции показано на рис. 4. Такую же кривую можно нарисовать для обычной реакции. В приближении невзаимодействующих электронов реакция должна приводить к возбужденным состояниям продуктов. Однако следует отметить, что полная волновая функция электронов, которую можно представить в виде произведения одноэлектронных молекулярных орбиталей, симметрична как относительно отражения в плоскости Σ_1 , так и относительно отражения в плоскости Σ_2 :

$$\psi_{\text{полн}} = |S_1 S_2\rangle^2 |S_1 A_2\rangle^2. \quad (\text{I.3})$$

То же относится и к волновой функции основного состояния продуктов реакции. Поэтому из-за межэлектронного взаимодействия пересечение кривых на рис. 4 заменяется на квазипересечение, как показано пунктиром. При этом реакция приводит к основному состоянию продуктов реакции. Корреляционная диаграмма на рис. 3 показывает лишь, что активационный барьер такой реакции должен быть большим, по порядку величины сравнимый с энергией разрыва связей. Такая реакция называется запрещенной по симметрии молекулярных орбиталей.

Из корреляционной диаграммы видно, что если рассматривать реакцию двух молекулярных ионов водорода $\text{H}_2^+ + \text{H}_2^+$ (это соответствует только двум электронам, расположенным на молекулярных орбиталях), то в этом случае уже не происходит резкого возрастания энергии по мере протекания реакции. В этом случае реакция будет разрешена по симметрии молекулярных орбиталей.

Рассмотрим реакцию между атомом водорода и молекулой водорода, текущую через линейный активированный комплекс. По ходу процесса сохраняется аксиальная симметрия, и все имеющиеся

орбитали полносимметричны относительно вращения вокруг оси. Корреляционная диаграмма в этом случае изображена на рис.5.

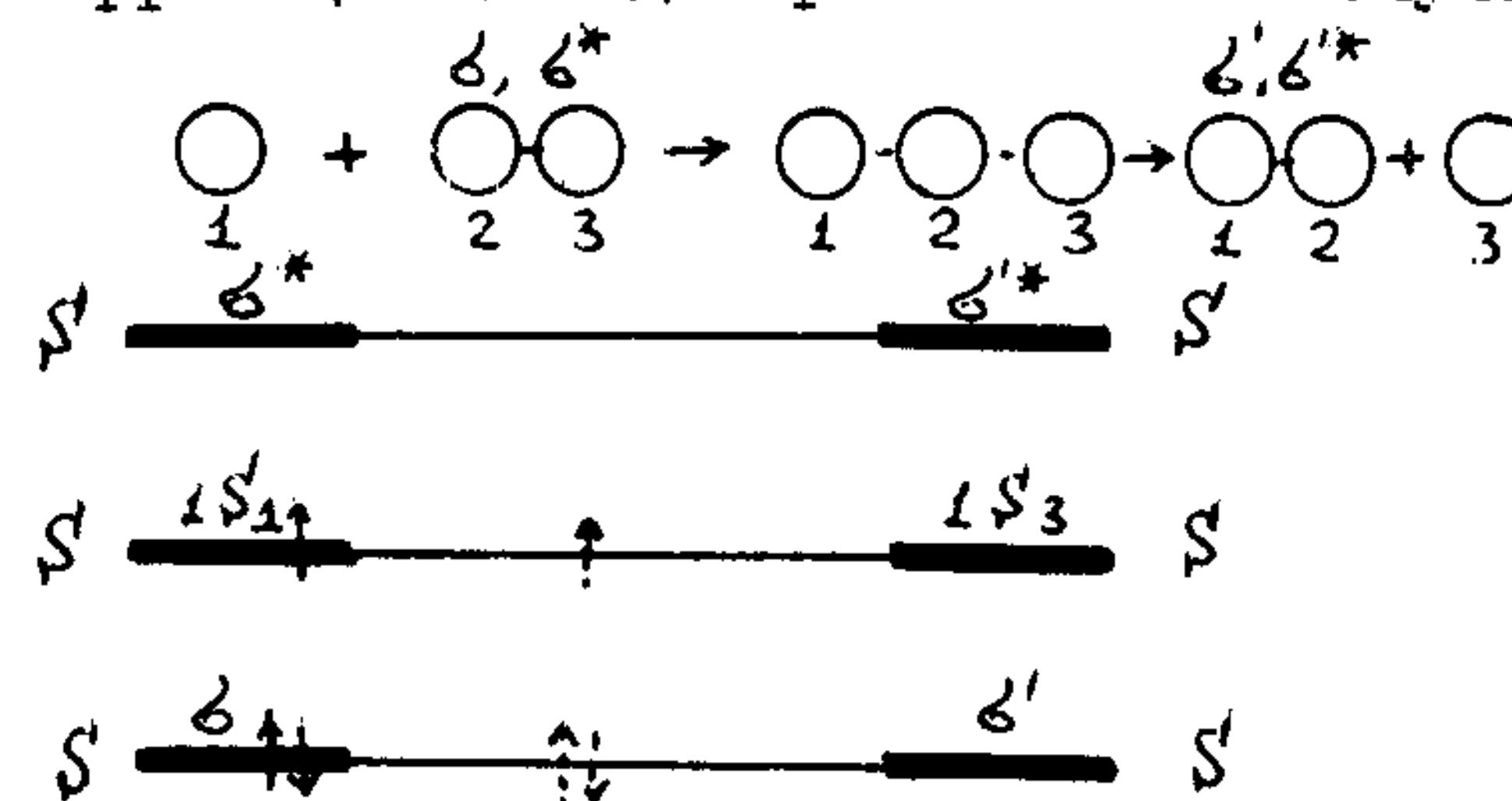
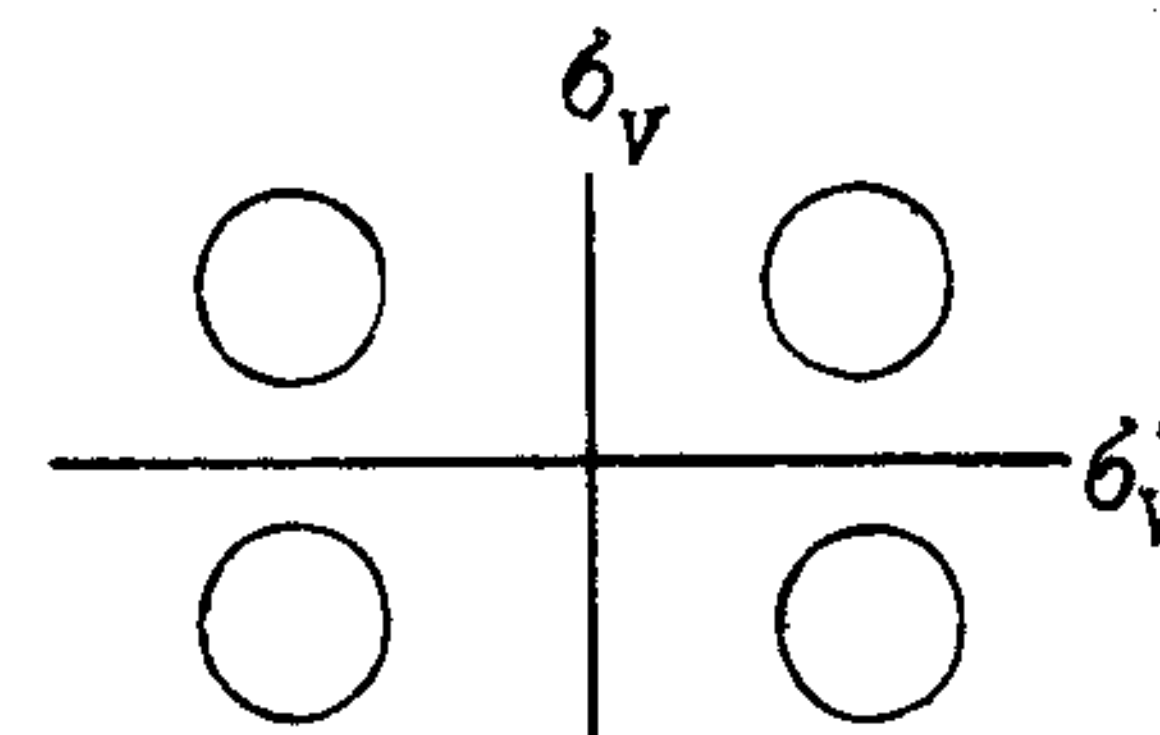


Рис.5

По мере протекания реакции не происходит сильного возрастания электронной энергии, и реакция разрешена симметрией молекулярных орбиталей. Отметим также, что использованная в данных рассуждениях симметрия задачи не имеет принципиального значения. Правила сохранения орбитальной симметрии не имеют такого же строгого смысла, как, скажем, правила отбора, которые получаются из соображений симметрии в спектроскопии. Энергетика процесса существенно не изменится, если несколько изменить конфигурацию столкновения двух молекул водорода (так, чтобы плоскости симметрии исчезли). Мы использовали симметрию лишь для того, чтобы показать неблагоприятное перекрывание молекулярных орбиталей по ходу процесса. Такие же правила можно применять для таких реакций, как, например, $I\ell\ell + Br_2 \rightarrow IBr + \ell\ell Br$, при протекании которой нет никаких элементов симметрии (в строгом смысле).

В более сложных случаях корреляционную диаграмму можно построить с помощью теории групп. Построим таким образом корреляционную диаграмму для реакции двух молекул водорода. Если отвлечься от плоскости симметрии, в которой лежат все ядра (этот элемент симметрии в данном случае не нужен), то группа симметрии для расположения ядер в вершинах прямоугольника C_{2v} . Таблица характеров неприводимых представлений этой группы представлена далее.

Плоскости симметрии Σ_1 и Σ_2 здесь обозначены δ_v и δ'_v , как принято в теории групп. Группа C_{2v} имеет четыре одномерных неприводимых представления A_1, A_2, B_1, B_2 . Характеры представлений, порождаемых орбиталями $(\delta_1, \delta_2), (\delta_1^*, \delta_2^*), (\delta'_1, \delta'_2)$ и (δ'_1, δ'_2) , также приведены в таблице.



C_2	E	C_2	δ_v	δ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\Gamma(\delta_1, \delta_2)$	2	0	2	0
$\Gamma(\delta_1^*, \delta_2^*)$	2	0	2	0
$\Gamma(\delta'_1, \delta'_2)$	2	0	0	2
$\Gamma(\delta'_1, \delta'_2)$	2	0	0	-2

Они находятся очень просто: характер относительно данной операции симметрии равен числу орбиталей, которые данная операция переводит самих в себя. Рассмотрим, например, представление, порождаемое орбиталями δ_1 и δ_2 . Единичная операция (E) переводит каждую из орбиталей саму в себя - характер равен двум. Поворот на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости рисунка, (C_2) δ_1 переводит в δ_2 , а δ_2 - в δ_1 - характер равен нулю. Отражение в плоскости δ_v переводит каждую орбиталь саму в себя - характер равен двум. И наконец, отражение в плоскости δ'_v переводит орбитали друг в друга - характер равен нулю. Зная характеры представления, легко разложить его на неприводимые, используя формулу теории групп

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_i \chi_{\Gamma}(C_i) \chi_{\Gamma_j}(C_i). \quad (I.4)$$

Здесь a_j - число, показывающее, сколько раз неприводимое представление Γ_j содержится в представлении Γ ; N - число элементов в группе (в данном случае их четыре); $\chi_{\Gamma}(C_i)$ - характер приводимого представления для элемента симметрии C_i ; $\chi_{\Gamma_j}(C_i)$ - характер неприводимого представления, а суммирование ведется по всем элементам группы. Используя (I.4), легко получить

$$\Gamma(\delta_1, \delta_2) = A_1 + B_1, \quad \Gamma(\delta_1^*, \delta_2^*) = A_2 + B_2,$$

$$\Gamma(\delta'_1, \delta'_2) = A_1 + B_2, \quad \Gamma(\delta'_1, \delta'_2) = A_2 + B_1.$$

Корреляционная диаграмма для двух молекул водорода в обозначениях теории группы представлена на рис.6. В конфигурации квадрата группа симметрии C_{4v} , она соответствует середине диаграммы.

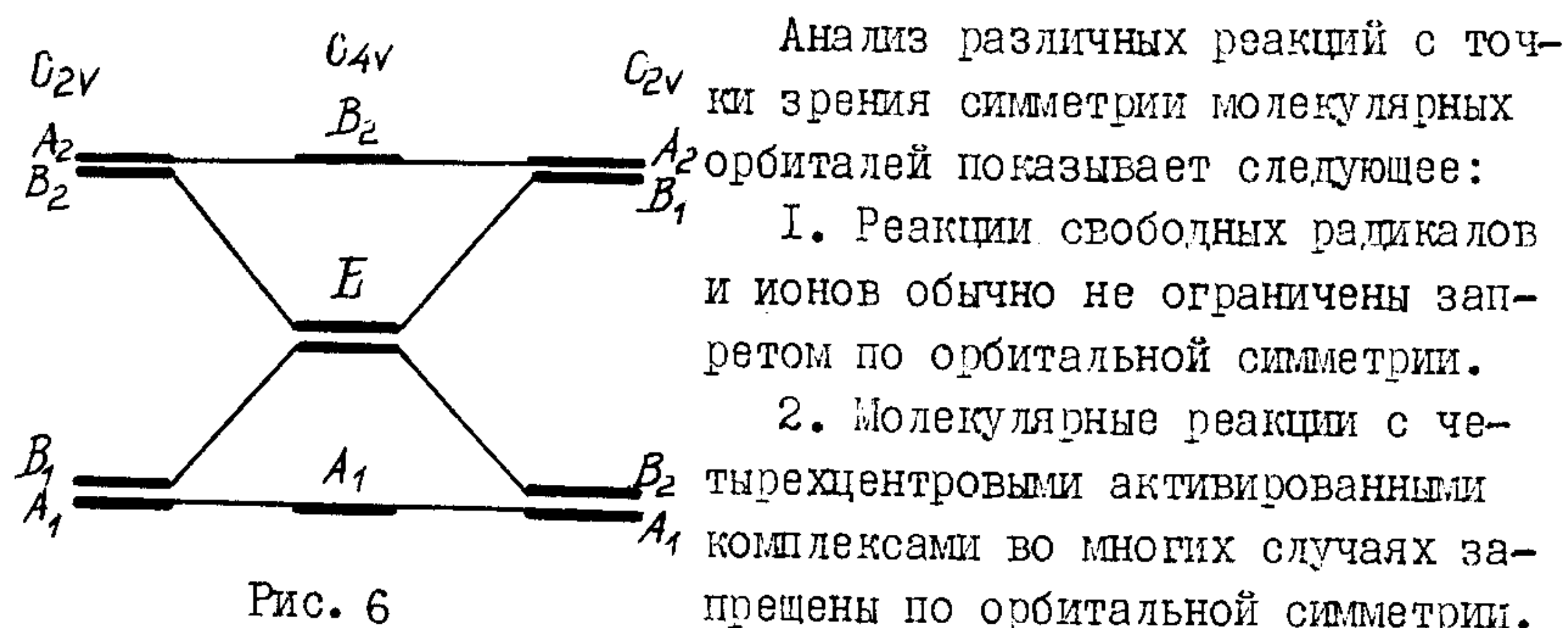
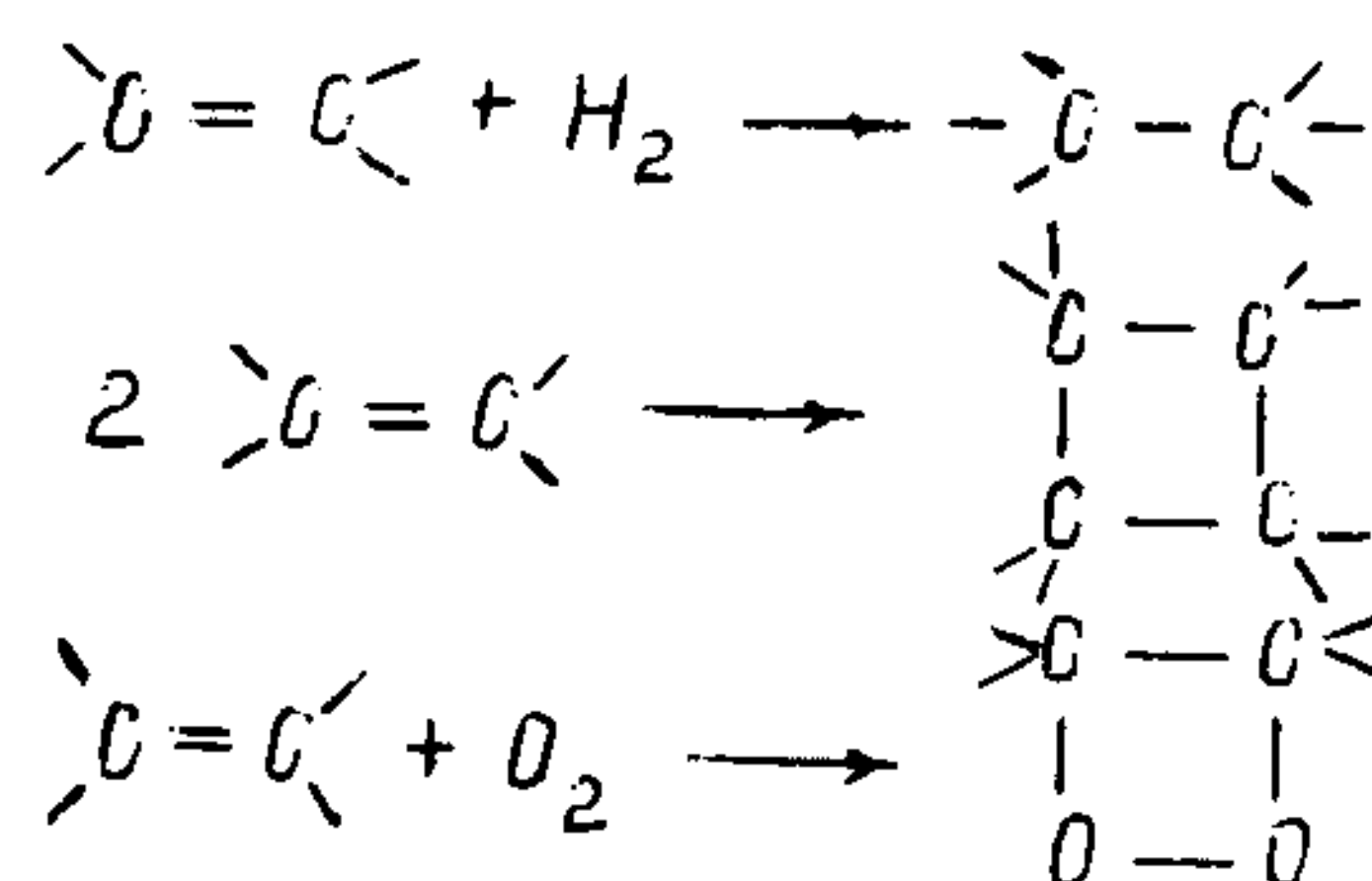
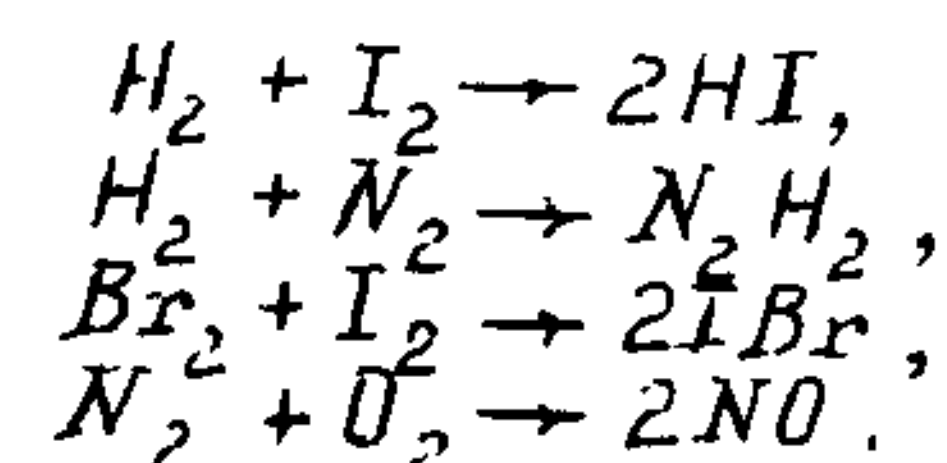
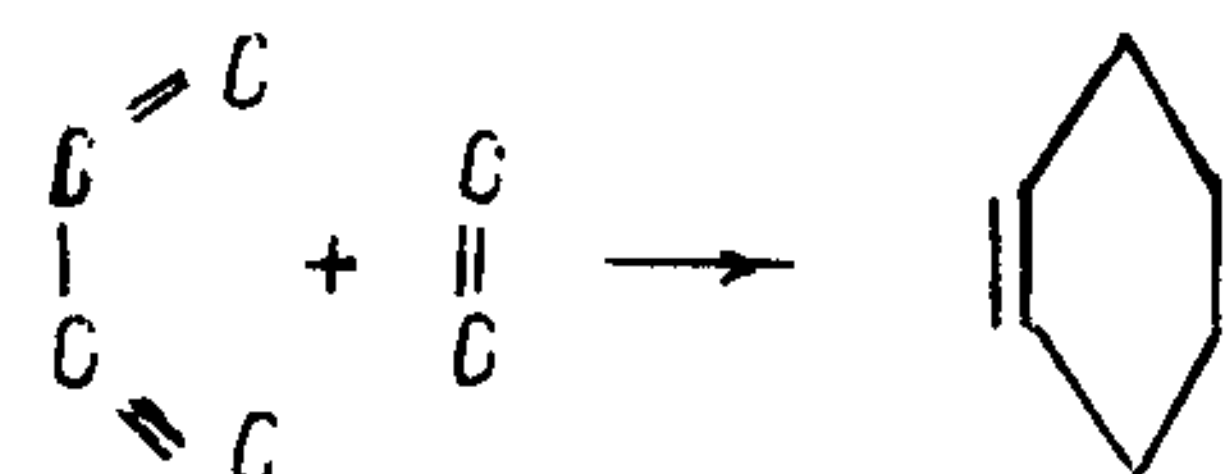
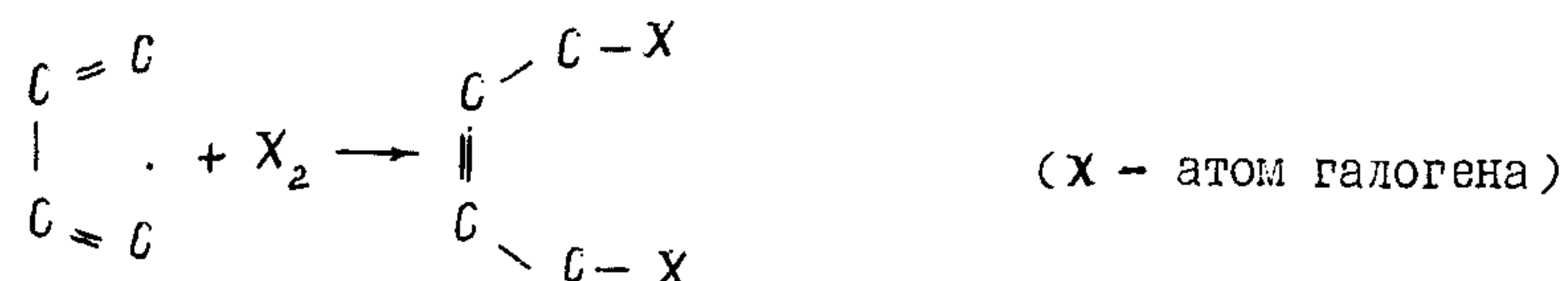


Рис. 6

Например:

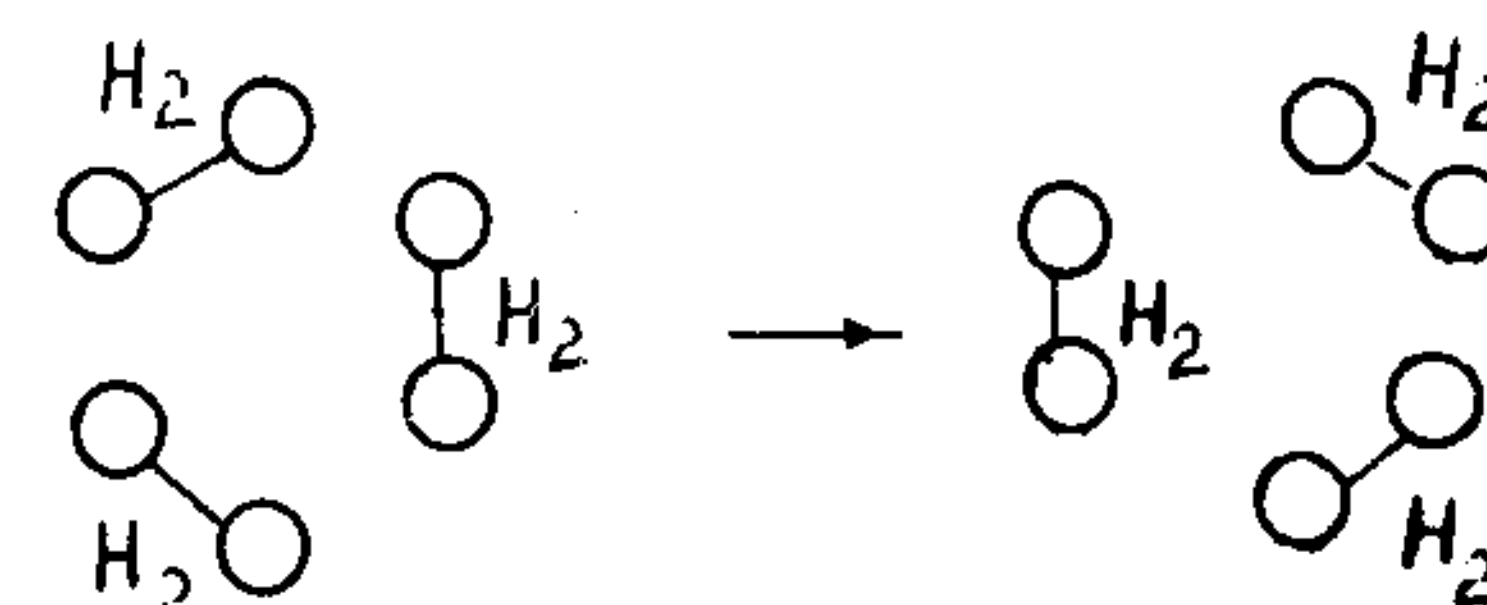


3. В ряде случаев молекулярные реакции разрешены правилами сохранения орбитальной симметрии



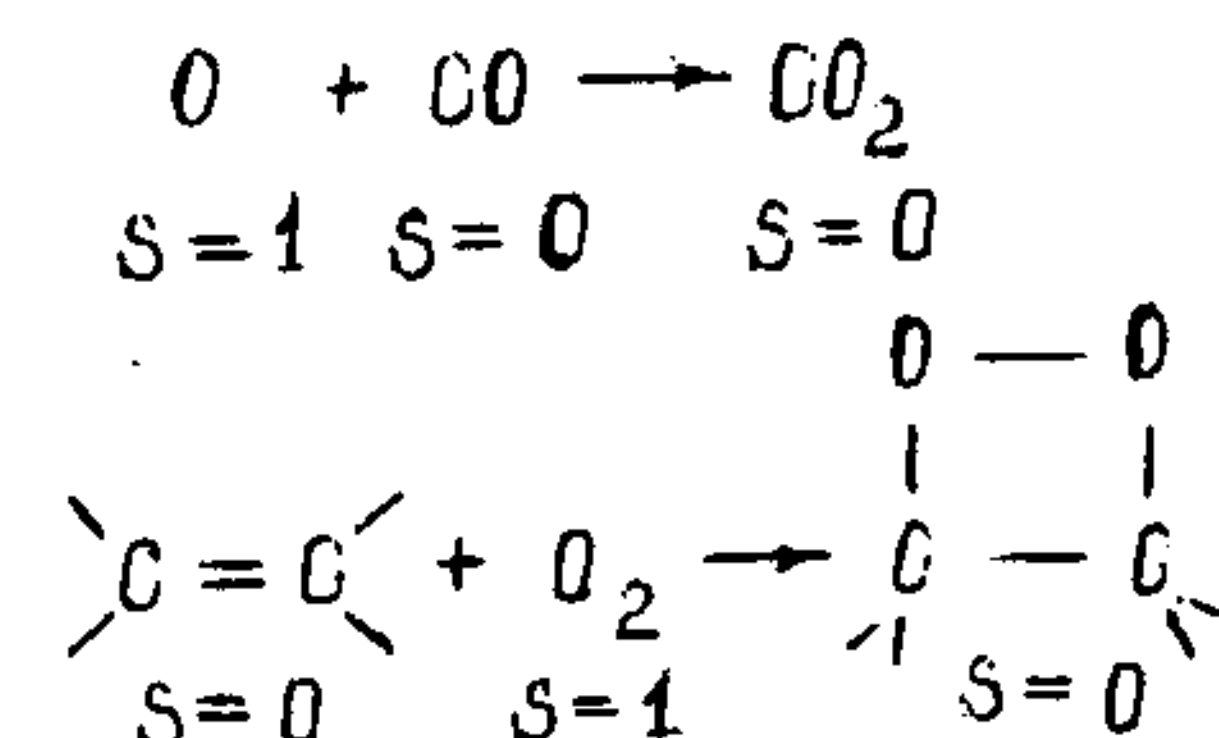
4. Протекание реакций, запрещенное сохранением орбитальной симметрии через 4-центровый активированный комплекс, нередко

разрешено через 6-центровый активированный комплекс. Например:



1.2. Спиновые запреты в химических реакциях

В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием полный спин должен сохраняться при протекании химической реакции (правило Вигнера). Например, реакции



запрещены по спину. Этот запрет не строгий. Спин-орбитальное взаимодействие связывает спин с орбитальным движением, и он перестает быть строго сохраняющейся величиной. Однако спин-орбитальное взаимодействие невелико, и реакции с изменением спина протекают медленнее обычных реакций (сильно уменьшается предэкспоненциальный множитель).

В этом случае скорости реакций для реагентов, содержащих разные изотопы, могут отличаться в несколько раз. Для остальных элементов изотопные эффекты невелики и не превышают обычно нескольких процентов. Поэтому в дальнейшем рассматривается только изотопный эффект водорода.

Пусть k_H и k_D — константы скорости реакций частиц $A_1^{(H)}$ и $A_1^{(D)}$, содержащих соответственно легкий и тяжелый изотоп. Согласно основной формуле (III.12) теории переходного состояния

$$k_H = \frac{kT}{h} \frac{z_H^\ddagger}{z^{(H)} \dots} e^{-\frac{E_a^{(H)}}{RT}},$$

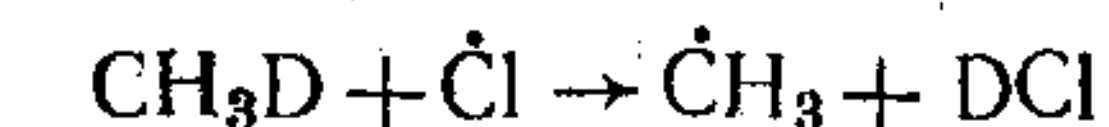
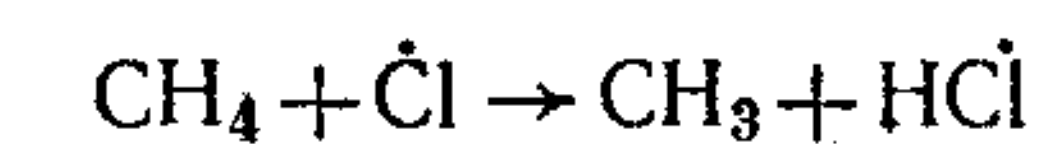
$$k_D = \frac{kT}{h} \frac{z_D^\ddagger}{z^{(D)} \dots} e^{-\frac{E_a^{(D)}}{RT}}.$$

Отсюда

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{z_H^\ddagger z_1^{(D)}}{z_D^\ddagger z_1^{(H)}} e^{-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}} \quad (\text{III.102})$$

(для бимолекулярных и тримолекулярных реакций статистические суммы для других компонентов реакции, не различающихся по своему изотопному составу, сокращаются).

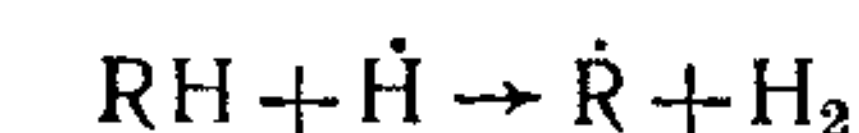
Поступательные и вращательные статистические суммы для частиц, содержащих H и D, в подавляющем большинстве случаев можно считать практически одинаковыми, так как относительное изменение массы молекулы и ее моментов инерции при замене одного из атомов на его изотоп, как правило, невелико. Например, для реакций



отношение поступательных статистических сумм составляет:

$$\frac{(z_H^\ddagger)_n (z_1^{(D)})_n}{(z_D^\ddagger)_n (z_1^{(H)})_n} = \left(\frac{M_H^\ddagger}{M_D^\ddagger} \right)^{3/2} \left(\frac{M_1^{(D)}}{M_1^{(H)}} \right)^{3/2} = \left(\frac{51}{52} \right)^{3/2} \left(\frac{17}{16} \right)^{3/2} = 1,065.$$

Исключение составляют лишь реакции, идущие с участием молекул или атомов водорода. Например, для реакций типа



пренебрегая различием масс активированных комплексов, можно написать:

$$\frac{(z_H^\ddagger)_n (z_1^{(D)})_n}{(z_D^\ddagger)_n (z_1^{(H)})_n} = 2^{3/2} = 2,8.$$

В первом приближении можно считать, что все колебательные степени свободы частицы A_1 сохраняются также в активированном

§ 10. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Если в молекуле реагирующего вещества заменить какой-нибудь из атомов на его изотоп, то будет наблюдаться некоторое изменение его реакционной способности, выражающееся в изменении константы скорости реакции, — *кинетический изотопный эффект*.

Обычно кинетическим изотопным эффектом называют отношение константы скорости реакции частицы, содержащей легкий изотоп, к константе скорости реакции частицы, содержащей тяжелый изотоп.

Практически существенные изотопные эффекты наблюдаются лишь в случае замены атома водорода на дейтерий или тритий.

комплексе, за исключением одной, которая переходит в поступательное движение вдоль координаты реакции. Пусть частота, отвечающая этому колебанию, есть ν , а частоты остальных колебаний — $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_l$. Если считать, что $\nu_i^\ddagger \approx \nu_i$, т. е. частоты колебаний при превращении исходной частицы в активированный комплекс изменяются незначительно, то

$$\frac{z_k^\ddagger}{(z_1)_k} \approx \frac{1}{z_k} = 1 - e^{-h\nu/(kT)}.$$

Следовательно, отношение колебательных статистических сумм равно

$$\frac{(z_H^\ddagger)_k (z_l^{(D)})_k}{(z_D^\ddagger)_k (z_l^{(H)})_k} = \frac{1 - \exp[-h\nu_H/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_D/(kT)]}.$$

Если $h\nu/kT \gg 1$, то и числитель и знаменатель в правой части этого выражения близки к единице. В этом случае изотопный эффект равен

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right)$$

(за исключением реакций с участием атомов H или молекул H_2).

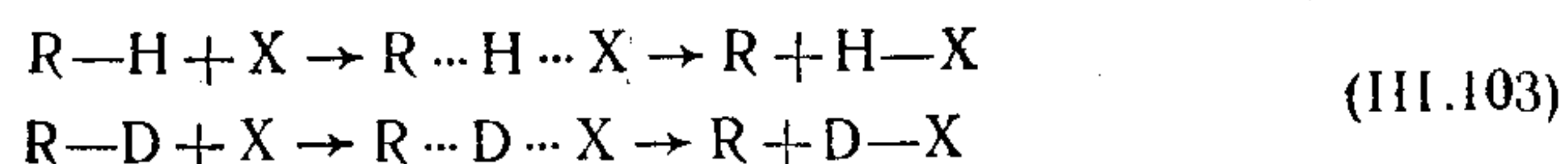
Если же частота ν невелика или реакция идет при значительных температурах, то

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{1 - \exp[-h\nu_H/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_D/(kT)]} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right)$$

и при $h\nu/(kT) < 1$, когда можно принять, что $[-h\nu/(kT)] \approx 1 - h\nu/kT$,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\nu_H}{\nu_D} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right).$$

Если в ходе реакции разрывается связь R—H, т. е. реакция идет по схеме



то ν_H и ν_D — соответственно частоты колебаний по связям R—H и R—D. Известно, что частота колебаний обратно пропорциональна квадратному корню из приведенной массы колеблющихся частиц. Поэтому в случае реакции типа (III.103)

$$\nu_H/\nu_D = \nu_{RH}/\nu_{RD} = \sqrt{m_{RD}^*/m_{RH}^*} \approx \sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2}.$$

Следовательно, при достаточно больших температурах или в случае малой частоты колебаний по связи R—H для реакций типа (III.103) величина изотопного эффекта равна

$$\frac{k_H}{k_D} = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right).$$

Энергия активации, согласно определению (III.4), может быть представлена как разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных частиц

$$E_a = E_0^\ddagger - E_0,$$

или, выражая E_0^\ddagger и E_0 через частоты колебаний,

$$E_a = E + \frac{1}{2} h \sum_i (\nu_i^\ddagger - \nu_i) - \frac{1}{2} h \nu,$$

где E — высота потенциального барьера реакции.

Уравнение поверхности потенциальной энергии, а следовательно, и высота потенциального барьера практически не зависят от изотопного состава реагирующих частиц. Поэтому, считая, что все частоты в активированном комплексе и исходных частицах ν_i^\ddagger и ν_i , за исключением частоты колебания, переходящего в поступательное движение вдоль координаты реакции, попарно одинаковы, для частиц разного изотопного состава можно записать

$$E_a^{(H)} - E_a^{(D)} = \frac{1}{2} h (\nu_D - \nu_H).$$

Для реакций, сопровождающихся разрывом связи R—H,

$$E_a^{(H)} - E_a^{(D)} = \frac{1}{2} h (\nu_{RD} - \nu_{RH}) = \frac{1}{2} h \nu_{RH} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) = -0,15 h \nu_{RH}.$$

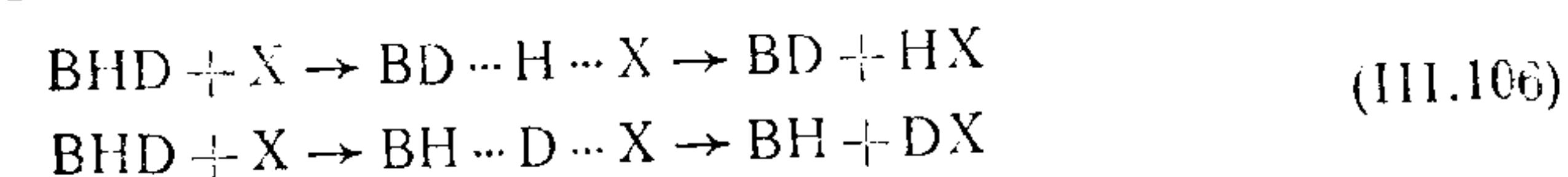
Изотопный эффект в таких реакциях равен, следовательно,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(\sqrt{2} kT)]} \exp[0,15 h \nu_{RH}/(kT)], \quad (III.104)$$

и, аналогично, для трития

$$\frac{k_H}{k_T} = \frac{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(\sqrt{3} kT)]} \exp[0,21 h \nu_{RH}/(kT)]. \quad (III.105)$$

Изотопный эффект может проявиться не только в различной реакционной способности молекул, отличающихся по своему изотопному составу, но и в различной реакционной способности эквивалентных атомов H и D, находящихся в составе одной молекулы (например, различие в реакционной способности атомов H и D в CH_3D , $C_6H_5CH_2D$). В этом случае сопоставляются процессы типа



При сопоставлении скоростей реакций (III.103) отличались лишь исходные состояния, а статистические суммы и нулевые энергии активированных комплексов для обеих сравниваемых реакций были идентичны. Для реакций (III.106), наоборот, исходные состояния идентичны, а активированные комплексы отличаются на одну связь,